SÉRIE A, N· 4661
N· D'ORDRE :
5508

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Hélène VORSANGER
Licenciée ès-Sciences
Ingénieur des Industries Chimiques
Attachée de Recherche au CNRS

PREMIÈRE THÈSE

Étude de divers sels d'ammonium quaternaire : cinétique et mécanisme de l'ouverture du cycle benzothiazolium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Synthèse électrochimique en chimie organique

Soutenues le 20 décembre 1965 devant la Commission d'examen

MM. J. E. DUBOIS Président

M. JULIA
H. WAHL
} Examinateurs

SÉRIE A, N· 4661
N· D'ORDRE :
5308

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Hélène VORSANGER
Licenciée ès-Sciences
Ingénieur des Industries Chimiques
Attachée de Recherche au CNRS

PREMIÈRE THÈSE

Étude de divers sels d'ammonium quaternaire : cinétique et mécanisme de l'ouverture du cycle benzothiazolium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Synthèse électrochimique en chimie organique

Soutenues le 20 décembre 1965 devant la Commission d'examen

MM. J. E. DUBOIS Président

M. JULIA
H. WAHL
} Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen M. ZAMANSKY

MM	BRELOT	T Analyse supérieure
	PRENANT	T Anatomie et histologie comparée
	GRASSE	T Evolution des êtres organisés
	PREVOST	T Chimie Organique
	WYART	T Minéralo & Cristallo
	FEISSIER	T Zoologie
	MANGENOT	T Biologie végét. (Orsay)
	AUGER	T Physique quantique et relativité
	MONNIER	T Physiologie générale
	PIVETEAU	T Paléontologie
	ROCARD	T Physique ENS
	CARTAN	T Mathématiques ENS
	LAFFITTE N.	T Chimie générale
	COULOMB	T Physique du globe
Mlle	COUSIN	T Biologie animale SPCN
	CHRETIEN	T Chimie minérale
	BOCQUET	T Zoologie
	KASTLER	T Physique ENS
	EPHRUSSI	T Génétique
	RIVIERE	T Géologie SPCN & Sédiment (Orsay)
	GAUTHERET	T Biologie végétale PCB
	LUCAS R.	T Recherches Physiques
	TOHMAS A.	T Biologie cellulaire
	ARNULF	T Optique appliquée
	MORAND	T Physique enseignement
	SOLEILLET	T Physique PCB
	FORTIER	T Mécanique exp. des fluides
	DRACH	T Zoologie
	QUENEY	T Météo & Dynamique atmos.
	GALLIEN	T Embryologie
	EICHORN	T Botanique
	DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN
Mlle	CAUCHOIS	T Chimie physique
	THELLIER	T Physique du globe
	L'HERITIER	T Biologie générale Orsay
	GRIVET	T Radioélectricité Orsay
	PONCIN	T Mécanique générale
	DU BREIL	T Arith & Théorie des nombres
	QUELET	T Chimie organique
	GAGNIARD	T Géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T Micropaléontologie
	JUNG	T Géologie
	TRILLAT	T Microscopie et diffraction électro.
	WIEMANN	T Chimie organ & struc
	JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay)
	VASSY	T Physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T Théorie physique
	AMIEL	T Chimie générale
	HOCART	T Minéralo. & Cristalo.
	MATHIEU J. P.	T Physique optique
	COUTEAUX	T Cytologie
	MAY	T Zoologie
	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie
	FELDMANN	T Biologie végétale marine
	GUINIER	T Physique des solides (Orsay)
	JOST	T Physiologie comparée
	FORTET	T Calcul des probabilités et Phys. Mathém
	SCHWARTZ	T Calcul diff. & Intégral
	CHOUARD	T Physiologie végétale
	MALAVARD	T Aviation (Tech. Aéron.)
	NORMANT	T Synthèse organique
	BENARD	T Chimie minérale
	BUVAT	T Botanique ENS
	DUGUE	T Statistique mathématiques
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
	ULRICH	T Physiologie Vég. Appl.
	MARECHAL	T Optique théor. & appl.
	KIRRMANN	T Théories chimiques
	CHADEFAUD	T Botanique
Mlle	LE BRETON	T Physiol. de la nutrition
	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLIERS	T Anatomie & Histo compar.
	EHRESMANN	T Topologie algébrique
	FRANCON	T Physique SPCN
	GLANGEAUD	T Géographie phys. & géol.
	GODEMENT	T Mathématiques MGP
	PISOT	T Technique math. de la phys
	ROCH	T Géologie
	SCHATZMANN	T Astrophysique
	TERMIER	T Géologie générale
	ZAMANSKY	T Mathématiques générales
	LENNUIER	T Physique MGP
	RIZET	T Génétique Orsay
	ROUTHIER	T Géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T Physique théorique
	DIXMIER	T Mathématiques MPC
	SOUCHAY	T Chimie générale
	AIGRAIN	T Electrochimie générale
	BRUSSET	T Chimie systématique
	LEVY M.	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme	CHAIX	T Chimie biologique
Mme	HUREL PY	T Biologie végétale PCB
	PANNETIER	T Chimie générale
	BRUN	T Mécanique des fluides I
	LEDERER	T Chimie biologique (Orsay)
Mme	DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)
Mme	LELONG	T Mathématiques II ENS
	BELLAIR	T Géologie SPCN
	COTTE	T Physique électricité
	DUBOIS J. E.	T Chimie organique
	LAMOTTE	T Zoologie ENS
	MICHEL A.	T Chimie minérale Orsay
	OLMER	T Energétique générale
	ROUAULT	T Electricité (Orsay)
	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T Chimie physique
	BROSSEL	T Physique atomique
	BUSER	T Physiologie comparée
	CAMUS	T Physiologie végétale
	CASTAING	T Physique II Thermo (Orsay)
	CURIEN	T Minéralo & cristal.
	MOYSE	T Physiologie végétale (Orsay)
Mme	CHARNAUX-COTTON	T Evolution des êtres organisés
	POSSOMPES	T Zoologie
	PULLMANN	T Chimie quantique
	TEILLAC	T Physique Nucl. & radioactivité (Orsay)
	TONNELAT	T Biol. Physico-chim (Orsay)
	VILLE	T Econométrie
	WILLEMART	T Chimie PCB
	DODE	T Chimie (Orsay)
	FREYMANN	T Recherches physiques
	GUINOCHET	T Biologie végétale SPCN (Orsay)
	ROLLET	T Chimie minérale
Mlle	JOSIEN	T Chimie SPCN
	CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes
	ARNOULT	T Electronique Orsay
	CHAPELLE	T Physique I (Orsay)
	DELANGE	T Mathématiques I (Orsay)
	DENY	T Mathématiques générales (Orsay)
	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
	LUCAS	T Géologie
	ALLARD	T Chimie physique
	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales (Orsay)
	BRICARD	T Météor. et physique de l'atmosphère
Mme	ALBE FESSARD	T Psycho. physio.
	FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)
	JULIA M.	T Etudes des molécul. aires complexes
	LENDER	T Biologie animale SPCN (Orsay)
	MAGAT	T Physico chimie des radioéléments
Mlle	QUINTIN	T Electrochimie
	MONOD	T Chimie du métabolisme
	BENOIT	T Physio. animale (Orsay)
	DE POSSEL	T Analyse numérique
	CHARLOT	T Chimie analytique
	LEMEE	T Ecologie végétale (Orsay)
	GUERIN	T Chimie MPC (Orsay)
	CHATELET	T Chimie PCB
	JEAN	T Physio. nucléaire (Orsay)
	MATTLER	T Physique SPCN
	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
	BERTEIN	T Electronique (Orsay)
	BOUSNIERES	T Radiochimie
Mme	COUTURE	T Thermo et méca. physique
	ELLEMBERGER	T Géologie des grandes régions du globe (Orsay)
	FRANC	T Biologie animale PCB
	SCHNELL	Botanique tropicale
	STLKOWSKI	T Physiologie végétale
	ACHER	T Chimie biologique
	BAUDOIN	T Biologie animale PCB
	BEAUMONT	Biologie animale SPCN
	BLAMONT	Géophysique ionosphère
	BOUREAU	T Botanique
	CURIE D.	Physique MGP
	DURAND DELGA	T Géologie
	FREON	T Chimie organique (Orsay)
	HELLER	T Physiologie végétale
	TORTRAT	T Calcul des probabilités
	CAILLEUX	T Géologie SPCN
	MAGNAN	Physique électricité
	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appli. à la Chimie Théor. & à la Phys. Nucléaire
Mlle	FOURCROY	Biologie végétale SPCN
Mme	CHOQUET BRUHAT	Mécanique analytique et méca. céleste
Mlle	VEIL	T Physiologie générale
	LWOFF	T Microbiologie
	SIESTRUNCK	T Méca. phys. & expérimentale
	LACOMBE	T Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
	BROCHARD	T Physique PCB (Orsay)
	CABANNES	T Mécanique générale
	LESIEUR	T Math. I (Orsay)
	MAZET	T Méca. générale (Orsay)
	CAIRE	Géographie physique et géo. dynamique
	COMOLET	Méca. des fluides
	CORABOEUF	T Physiologie animale (Orsay)
	DELLOUE	T Physique de l'atmosphère
	GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
	HOUILLON	Biologie animale PCB
	JULLIEN J.	Chimie SPCN (Orsay)
	MALGRANGE	T Technique Math. de la physique (Orsay)
	OLIVIER	Antropologie
	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
	BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS (Orsay)
	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)
	KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
	SAMUEL	T Mathématiques ENS féminines
	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
	THIRY	T Méca. céleste
	ABELES	Physique SPCN
	AMAT	T Physique PCB
	AUBOIN	T Géologie
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	BOUGIS	Biologie marine Villefranche/mer
	BRUHAT	T Math. MPC
	BRUNN	T Géologie historique (Orsay)
	CHABBAL	T Physique MGP (Orsay)
	DEHEUVELS	T Math. propé.
	D'ESPAGNAT	T Physique théorique (Orsay)
	FURON	T Géologie SPCN
Mme	GANS	T Génétique
	GENEVES	Biologie végétale PCB
	GUILBERT	Physique CUS Orléans
	HUFE	T Pétrographie
	HOLLANDE	T Biologie générale
	LIONS	T Analyse numérique
	MAITTE	T Chimie PCB
	MEYER	Physique propédeutique
	PANIGEL	Biologie générale
	RAVIER	Pétrographie
	ROSEAU	T Méca. théorique des fluides
	ROUBINE	Electronique
	SILBER	T Chimie PCB
	UEBERSFELD	T Electronique
	YVON	T Théories physiques
	HERVE	T Mathématiques
	NERON	T Math. MPC (Orsay)
Mme	PECKER WIMEL	T Astrophysique
	BALKANSKY	Physique MPC
	LE CORRE	T Electricité
	DELCROIX	T Physique théorique (Orsay)
	GOURDIN	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
	LEHMANN	T Phys. Exp. des hautes énergies
	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	ECHALIER	Biologie animale PCB
	BARRAUD	Physiologie cellulaire
	LIORET	Physiologie végétale (Orsay)
	DARS	Géologie structurale et Géologie appliquée
	CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
	BLAQUIERE	Electronique (Orsay)
	ARNOUS	T Physique théorique
	TATIBOUET	Chimie (CSU Orléans)
	MALLAVIN	T Mathématiques propé. (Orsay)
	GAUDEMAR	Chimie propé.
	PEREZ Y JORBA	Physique Exp. des hautes énergies (Orsay)
	DAVID	T Chimie (agrégation Orsay)
	BROUSSE	T Mécanique théorique
	ROSCH	T Astronomie
	GUY	T Physique expérimentale
	LAZARD	Math MPC
	MOREL P.	Physique MPC
	ARSAC	Programmation
	LEFEBVRE	Chimie MPC
	CHAPEVILLE	Biochimie
	BENOIT	Physique CPEM
	RIO	Chimie CPEM
	JAUZEIN	Géologie ENS
	PREVOST G.	BV CPEM
	FAVARD P.	BA CPEM
	VILKAS	Chimie CPEM
Mlle	FICINI	Chimie CPEM
	LEQUEUX	Astronomie
	COHEN TANNOUDJI	Physique MPC
	TAVERNIER	Physique CPEM
Mme	ROIZEN	Physique CPEM
	DURAND M.	BA SPCN
	PASCAUD	Physiologie
Mme	PETIT	BA CPEN
	BROUSSE	Géologie (Orsay)
	CAGNIAC	Physique agrégation (Orsay)
	LEBERRE	Zoologie (Orsay)
	SCHEFFER	Microbiologie (Orsay)
	de GENAVES	Physique des solides (Orsay)
	RIOU	Physique nucléaires exp. (Orsay)
	CLAUSER	Chimie biologique (Orsay)
	CHEVALIER	Physiologie animale (Orsay)
	JANCOVICI	Physique atomique (Orsay)
	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire (Orsay)
	FETIZON	Chimie propé. (Orsay)
	CERF	Mathématiques (Orsay)
	LURCAT	Physique
	RIGAUDY	Chimie S.P.C.N.
	SIGWALT	idem
	FOURNET	Electricité générale
	COLLONGUES	chimie C.P.E.N.
	DUBERT	biochimie
	LAVOREL	biologie physico chimique
	MOREL F.	physiologie comparée
	TALBOT	génétique chimique
	Mme NOUGAREDE	botanique
	FRANCOIS	zoologie
	IVANOFF	océanographie physique
	CADIOT	chimie organique
	BARUCH	physique propédeutique
	NOZIERES	physique générale
	BOK	physique propédeutique
	SLONIMSKI	génétique

Secrétaire général R. POULAIN

A MON MAITRE

M. H. WAHL

Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers

HOMMAGE RESPECTUEUX

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

En souvenir de mes parents et beaux-parents,
Témoignage d'affection et de reconnaissance

AVANT-PROPOS

Le travail que nous allons exposer nous a été proposé par Monsieur le Professeur WAHL et effectué principalement dans son laboratoire du Conservatoire National des Arts et Métiers.

Que notre Maître veuille bien trouver ici l'expression de notre vive gratitude pour l'intérêt et les conseils qui ne nous ont jamais fait défaut au cours de nos recherches.

Nous remercions très vivement Monsieur le Professeur JULIA qui a bien voulu nous patronner auprès de la Faculté des Sciences et nous faire l'honneur de participer à notre jury de thèse.

Nos remerciements vont également à Monsieur le Professeur DUBOIS qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider notre jury.

Ce travail a pu être effectué grâce à l'aide matérielle que le Centre National de la Recherche Scientifique a bien voulu nous accorder. Nous prions Monsieur le Directeur Général du C.N.R.S. de bien vouloir trouver ici l'expression de notre vive gratitude, ainsi que Monsieur le Professeur ETIENNE pour la bienveillance qu'il a montrée à notre égard, en sa qualité de "Parrain" auprès de cet organisme.

Nous remercions également très vivement Monsieur le Directeur du Conservatoire National des Arts et Métiers pour les facilités qu'il a bien voulu nous accorder.

Je ne saurais oublier l'excellente camaraderie de mes collègues de laboratoire et je remercie particulièrement Mademoiselle LE BRIS pour les conseils éclairés qu'elle m'a donnés.

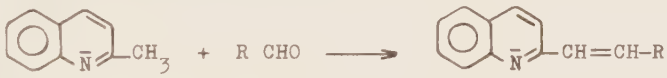
Nos remerciements vont également à la Compagnie Française des Matières Colorantes qui nous a fourni gracieusement un certain nombre de matières premières.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545808_0047

INTRODUCTION

La réactivité des groupes méthyle situés en α ou en γ de l'atome d'azote dans les dérivés méthylés de la pyridine ou de la quinoléine est connue depuis longtemps. Cette propriété permet de condenser ces composés avec les aldéhydes pour former des colorants styryliques selon la réaction exploitée dès

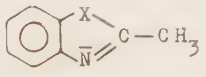


1880. Rapidement, il a été remarqué qu'une telle réaction était plus facile en remplaçant ces bases par leurs sels d'ammonium quaternaire.

La découverte des premiers colorants du groupe des cyanines montrait également la réactivité de ces composés, sans toutefois qu'un lien fût établi entre ces réactions. A la même époque, HOFFMAN préparait le méthyl-2 benzothiazole et l'analogie de son comportement avec celui de la quinaldine était vite démontrée.

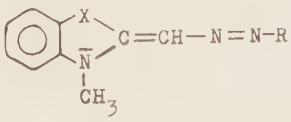
Depuis un siècle, l'importance des composés hétérocycliques méthylés en α de l'azote s'est considérablement accrue par suite des applications industrielles des cyanines à la sensibilisation des émulsions photographiques. Cependant, jusqu'à une date récente, on s'était peu attaché à l'étude systématique des mécanismes des réactions de ces bases hétérocycliques.

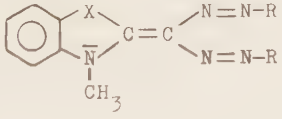
Guidés par l'analogie de ces dérivés avec les composés méthyléniques classiques comme les pyrazolones, les esters acétylacétiques, etc., WAHL et LE BRIS ont examiné l'action des sels de diazonium sur les bases du type



X = S, Se, O, $C(CH_3)_2$, $N(CH_3)$

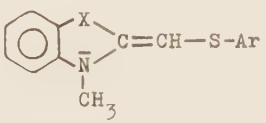
et en particulier sur leurs sels d'onium, et ont montré la possibilité de fixer sur le carbone réactif un ou deux groupes azoïques, selon la nature de X et les conditions opératoires.

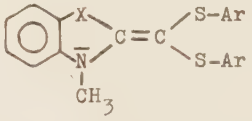




Les colorants disazoïques, en outre, sous l'action d'acides forts, conduisent à des sels dont une des formes tautomères a une structure de formazane, et possède donc un atome d'hydrogène chélaté permettant d'obtenir des complexes métalliques relativement stables.

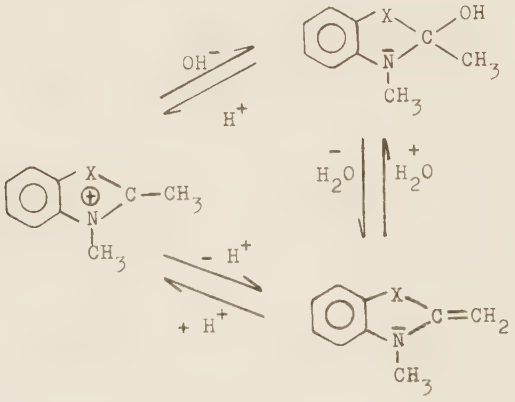
Cette première ébauche d'étude de l'action des réactifs électrophiles a été suivie peu après d'une étude analogue de l'action des chlorures d'arylesulfényle par DENES et collaborateurs, qui ont obtenu des résultats très comparables à ceux obtenus dans l'action des sels de diazonium suivant la nature du deuxième hétéroatome du cycle.





La réactivité de ces bases hétérocycliques et surtout de leurs sels d'onium, vis-à-vis des agents électrophiles est due à la mobilité des atomes d'hydrogène du groupe méthyle en α de l'azote. Par analogie avec les sels de quinaldine, cette réactivité est attribuée à la formation, en milieu alcalin, d'une "base méthylène", isolable dans quelques cas comme par exemple celui du méthyl-2 benzothiazole ou de la triméthyl-1-1-2- indolénine.

On peut supposer que ces bases se forment par un processus acide-base, soit par l'intermédiaire d'un carbinol ou pseudo-base qui se déshydraterait ensuite, soit par arrachement direct d'un proton :



Dans le cas du méthyl-2 benzothiazole, cette base méthylène est facile à obtenir à partir de solutions concentrées du sel quaternaire, sous l'action de la soude ou de la triéthylamine. Cependant, elle se présente à l'état solide sous forme d'un dimère cristallisé, dont la structure a fait l'objet de travaux que nous exposerons ci-après, mais capable de se comporter comme un monomère vis-à-vis de nombreux solvants ou réactifs.

Les agents alcalins provoquent d'autre part, en solutions assez diluées, une autre réaction : le cycle des sels dérivés du méthyl-2 benzothiazole peut s'ouvrir comme celui des dérivés du benzothiazole et conduit à l'o-(acétyl méthyl) aminothiophénol, identifié par le disulfure résultant de son oxydation. La rupture de la liaison C-S du cycle entraîne la disparition de la réactivité

du groupement méthyle vis-à-vis des sels de diazonium, et la même propriété est observée avec le méthyl-2 benzoxazole dont le cycle s'ouvre très rapidement en solution aqueuse.

Les mécanismes de la réaction de copulation pròprement dite ne peuvent être totalement élucidés sans la connaissance préalable des espèces chimiques en présence et de leur réactivité. Depuis les travaux de ZOLLINGER sur la cinétique des réactions de copulation et la structure des sels de diazonium, il est admis que ces derniers interviennent dans la réaction à l'état d'ion diazonium, le copulant réagissant sous sa forme la plus basique.

C'est pourquoi, nous avons entrepris, sous la direction de Monsieur le Professeur WAHL, l'étude physicochimique du comportement des sels de diméthyl-2-3 benzothiazolium en milieu alcalin aqueux, en vue de déterminer les formes réactives et les mécanismes de la réaction d'ouverture de l'hétérocycle.

Les variations des spectres ultraviolets des solutions des sels quaternaires, en fonction du pH et en fonction du temps, nous ont conduits à une étude cinétique des réactions d'ouverture et de fermeture du cycle, grâce à laquelle nous avons pu déterminer les constantes de vitesse de chacune des réactions et leur signification. La comparaison avec les dérivés du benzothiazole nous a permis une étude plus complète de ces réactions et d'en préciser le mécanisme. Ce travail a également permis de calculer par extrapolation les spectres des thiophénols non isolables et la détermination de leurs pK de dissociation.

Les titrages potentiométriques de ces sels, à des concentrations plus élevées que dans l'étude spectrophotométrique, nous ont donné un pK apparent de l'équilibre "acide-base" des sels, dont nous donnerons la signification dans l'exposé de notre travail.

Ces mesures ont également été étendues aux sels d'indoléninium, qui, en solutions alcalines, conduisent à une anhydrobase monomère et qui nous ont fourni un terme de comparaison avec le méthyl-2 benzothiazole.

PLAN DE L'EXPOSÉ

Ce travail sera divisé en quatre parties principales :

- dans une première partie, nous résumerons les résultats des travaux antérieurs sur le comportement des sels d'ammonium quaternaire en milieu alcalin, en nous attachant plus spécialement à ceux obtenus dans la série du benzothiazole et de son homologue méthylé.

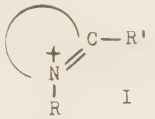
- les titrages potentiométriques des différents sels ainsi que l'explication des courbes expérimentales feront l'objet de la deuxième partie.

- dans une troisième partie, nous exposerons les résultats de l'étude spectrophotométrique des sels d'indoléninium puis de benzothiazolium, ainsi que le calcul des diverses constantes de vitesse des réactions.

- la dernière partie de cet exposé sera consacrée à l'interprétation des résultats et à leur discussion par rapport à ceux déjà donnés dans la littérature.

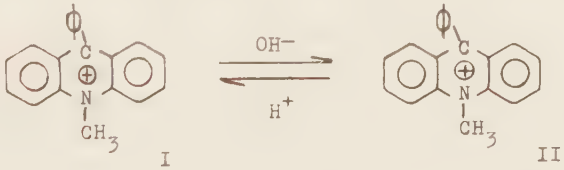
HISTORIQUE ET BIBLIOGRAPHIE

La structure et les transformations des bases dérivées des sels d'ammonium quaternaire du type I, désignés souvent sous le nom de "sels de cyclo-ammonium" ont fait l'objet de nombreux travaux depuis leur mise en évidence par HANTZSCH (1,2).



I

Dans le cas des sels de phényl-5 méthyl-10 acridinium, HANTZSCH observa qu'après addition d'une base forte, la solution garde les caractères d'un électrolyte fort et présente une nette alcalinité. Il conclut alors à la formation de la base ammonium correspondant au sel quaternaire étudié, à laquelle fut attribuée la structure II :



I II

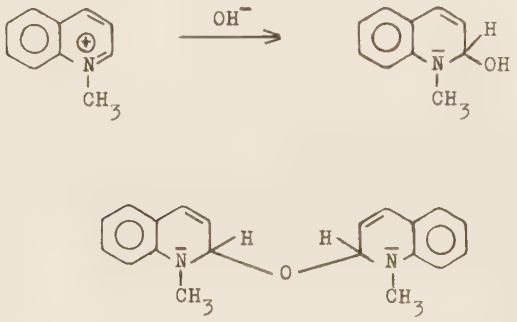
Des mesures de conductibilité répétées montrèrent qu'après quelque temps, la solution perd ses propriétés conductrices et devient en outre pratiquement neutre. Un composé capable de régénérer le sel quaternaire initial en milieu acide est alors isolé.

HANTZSCH attribua au composé non ionisé formé la structure d'un carbinol III et admit l'existence d'un équilibre entre les bases II et III, cette dernière ayant, selon les conceptions actuelles, une structure covalente, l'autre une structure ionique.

II III

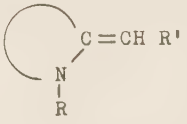
Des propriétés analogues furent observées avec les sels de N-alkyl pyridinium qui conduisent à une base ammonium mais dont les solutions gardent leurs propriétés conductrices et alcalines. La forme covalente "carbinol" qui semble pratiquement inexistante, peut cependant se former, en faibles quantités au moins, en équilibre avec la base ammonium, puisque l'oxydation des solutions alcalines des sels par le ferricyanure de potassium conduit à une α-pyridone.

Ces auteurs montrèrent également que les sels de N-alkyl quinoléinium permettent d'obtenir une pseudo-base carbinol. Comme l'oxydation des solutions alcalines des sels, étudiées par DECKER (3), conduit à une α-quinolone, HANTZSCH et KALB (2) concluent à la formation d'un 2-carbinol. Cependant, en présence d'un sel à méthyle réactif, les sels de quinoléinium conduisent aux isocyanines dérivant éventuellement d'un 4-carbinol, et non aux pseudocyanines qui résulteraient de la formation intermédiaire d'un 2-carbinol. HANTZSCH et KALB isolèrent également un dérivé de la pseudo-base, résultant de l'élimination d'une molécule d'eau pour deux hétérocycles, auquel ils attribuèrent la formule d'un éther dimoléculaire.



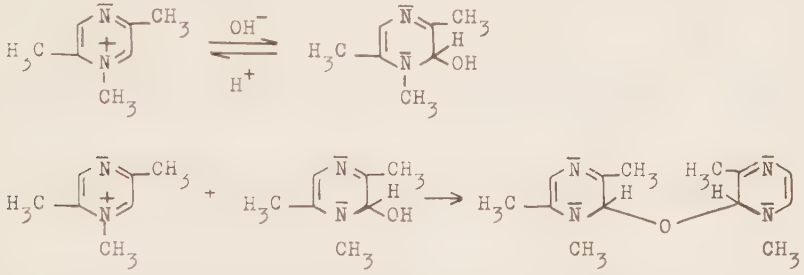
Ces travaux montrèrent en outre qu'il est possible d'obtenir des pseudo-sels covalents, si les ions OH^- sont remplacés par des anions assez nucléophiles. Des cyanures covalents ont été ainsi effectivement isolés dans le cas des sels d'acridinium ou de quinoléinium (2, 4, 5).

Par la suite, les travaux de DECKER sur divers hétérocycles possédant en α ou en γ de l'atome d'azote un groupe méthyle ou un groupe à hydrogène mobile (6, 7), permirent d'isoler des bases du type :



ou "anhydrobases", provenant de l'élimination d'une molécule d'eau par hétérocycle.

De tels composés, carbinol, anhydrobase ou éther, ont été également isolés dans d'autres séries hétérocycliques. Ainsi les sels dérivés de l'α-picoline conduisent à une base méthylène sous l'action d'une base forte (8). En série pyrazinique, l'action des bases sur divers sels quaternaires a été étudiée par ASTON (9,10) et tous les dérivés précédents ont pu être isolés, suivant la nature des substituants du cycle. L'étude cinétique de la formation des éthers dimoléculaires a été entreprise dans ce cas par des mesures de la conductibilité des solutions des sels quaternaires, en fonction du temps. La réaction, d'ordre 2 par rapport au sel de départ, pourrait se faire par l'intermédiaire de la pseudo-base, selon le schéma proposé alors par ASTON :



La même étude a été faite par ASTON et LASSELLE (11) sur les sels de quinoléinium et a conduit à des résultats identiques.

La structure des pseudo-bases proprement dites a fait l'objet de nombreux travaux, la forme carbinol présentant une tautomérie possible avec le dérivé résultant de l'ouverture du cycle et possédant un groupe carbonyle en bout de chaîne. De nombreuses réactions observées sur ces pseudo-bases peuvent s'expliquer à partir de l'une ou l'autre des formes tautomères (12) :

Différentes hypothèses ont été envisagées concernant les possibilités d'existence simultanée en équilibre de ces formes tautomères et de la base ammonium. Dans le cas particulier de la cotarnine et de ses dérivés, BEKE (13) a examiné les diverses bases obtenues ainsi que l'ensemble des travaux déjà effectués dans cette voie, tant par des méthodes chimiques que physico-chimiques. Suivant la force de la pseudo-base, les composés ont été classés de la manière suivante :

- les bases fortes peuvent exister sous forme covalente à l'état solide et dans les solvants non polaires ; elles se dissocient plus ou moins complètement en bases ammonium dans les solvants polaires.

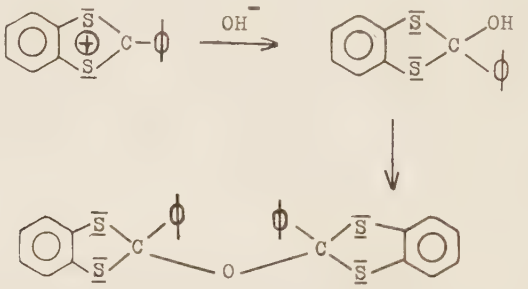
- les bases de force moyenne coexistent avec les ions ammonium quaternaire et les éthers dimoléculaires en solutions aqueuses ; elles peuvent se transformer spontanément en éthers dans les solvants non polaires.

- certaines bases ne se dissocient pas en base ammonium mais peuvent exister en équilibre avec la forme aldéhyde tautomère, les deux espèces pouvant être caractérisées et isolées.

- les composés ne présentant aucune propriété basique n'existent que sous la forme covalente ouverte et la pseudo-base carbinol ne peut apparaître que transitoirement dans les solutions alcalines des sels quaternaires.

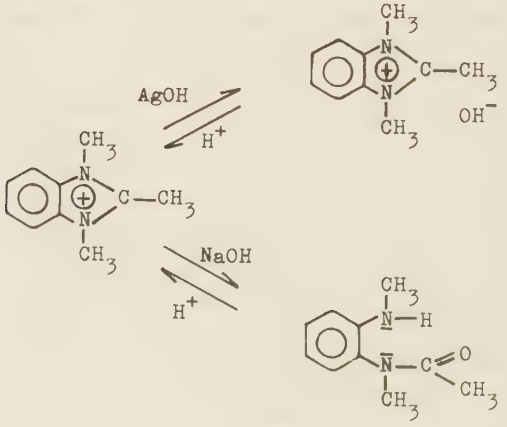
Dans aucun cas, les trois formes basiques n'ont été mises simultanément en évidence, mais l'incertitude, quant à l'existence même intermédiaire de ces différents composés, ne peut être totalement levée actuellement.

Les hétérocycles possédant plusieurs hétéroatomes, identiques ou non, présentent également de telles transformations. A partir des sels de phényl-2 benzodithiylium-1-3, HURTLEY et SMILES (14) avaient isolé, dès 1926, les éthers dimoléculaires, et même une pseudo-base, si le groupe phényle est substitué en para par un groupe OCH_3.



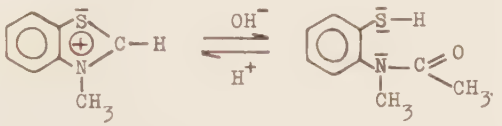
Plus récemment, les travaux de WIZINGER (15) ont abouti à la synthèse du méthyl-5 benzodithiole-1-3 et de son dérivé méthylé, qui conduisent à toute une série de réactions et en particulier à la formation de cyanines. Les sels dérivés du méthyl-2 benzodithiole-1-3 réagissent avec les sels de diazonium et conduisent à des colorants analogues à ceux obtenus avec le méthyl-2 benzothiazole.

De même, les sels de triméthyl-1-2-3 benzimidazolium permettent d'obtenir par action de la soude, un composé solide, blanc, auquel la structure d'un carbinol avait été attribuée tout d'abord (16, 17). Les travaux de SMITH, RASMUSSEN et BALLARD (18) ont montré qu'il s'agit en fait du produit d'ouverture du cycle, possédant la structure d'une diamine N-acylée ; le spectre infrarouge de ce composé ne possède pas de bande OH qui caractériserait la structure carbinol, mais présente par contre une bande C=O. Ces auteurs ont d'autre part obtenu, par action d'hydroxyde d'argent et non de soude, non pas le produit d'ouverture, mais une base ammonium, très stable



en solution, et présentant des propriétés alcalines très marquées. Le spectre ultraviolet de ces solutions est analogue à celui du sel quaternaire alors que celui de la (N N'-diméthyl N-acétyl) o-phénylène diamine est très différent.

Le comportement des sels de N-alkyl benzothiazolium en milieu alcalin a d'abord été étudié par MILLS, CLARK et AESCHLIMANN (19) qui ont montré qu'il y a ouverture du cycle et formation du mercaptan, tautomère de la pseudo-base carbinol :



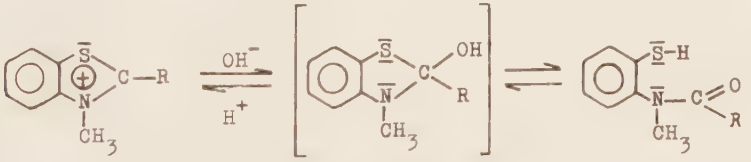
A partir des sels de diméthyl-2-3 benzothiazolium, KÖNIG et MEIER (20) ont d'abord isolé, en solutions organiques, une anhydrobase ou "base méthylène". CLARK (21) montra ensuite que deux réactions peuvent en fait se produire :

- d'une part, l'ouverture du cycle, comme dans le cas des sels de méthyl-3 benzothiazolium, avec formation du mercaptan, en solutions diluées ou sous l'action de bases faibles ;

- d'autre part, la formation de la base méthylène déjà isolée par KÖNIG et MEIER et qu'il est possible d'obtenir avec un bon rendement, en solutions concentrées ou sous l'action de bases fortes.

MILLS, CLARK et AESCHLIMANN puis CLARK (19,21) ont dosé les solutions des sels quaternaires en présence d'un indicateur coloré, et trouvé que le virage n'était obtenu qu'après addition de deux équivalents basiques. Les deux acidités sont titrées simultanément et les thiophénols ne peuvent en effet être extraits à l'éther. Les produits d'ouverture du cycle sont cependant caractérisés dans les solutions alcalines, par un sel d'argent insoluble ou par le disulfure résultant de leur oxydation.

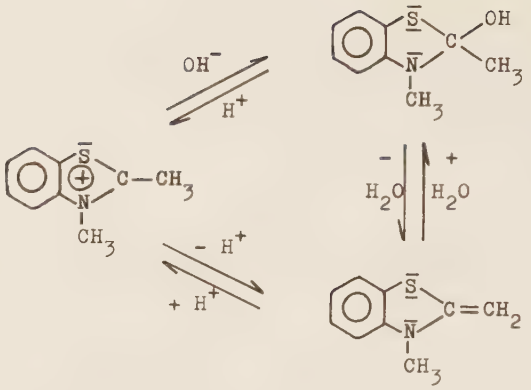
Le mécanisme admis par ces auteurs implique la formation intermédiaire du carbinol et sa transformation en thiophénol tautomère :



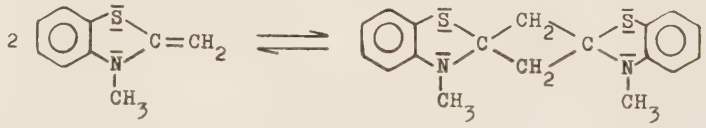
En effet, MILLS, CLARK et AESCHLIMANN (19) obtiennent par oxydation des solutions alcalines d'iodure de méthyl-3 benzothiazolium, un pourcentage assez faible de méthyl-3 benzothiazolone-2, qui pourrait justifier la présence d'une certaine quantité de carbinol.

Ce carbinol est également mis en jeu dans la formation de l'anhydrobase, mais la possibilité d'un arrachement direct du proton du sel quaternaire ne peut pas être exclue (22).

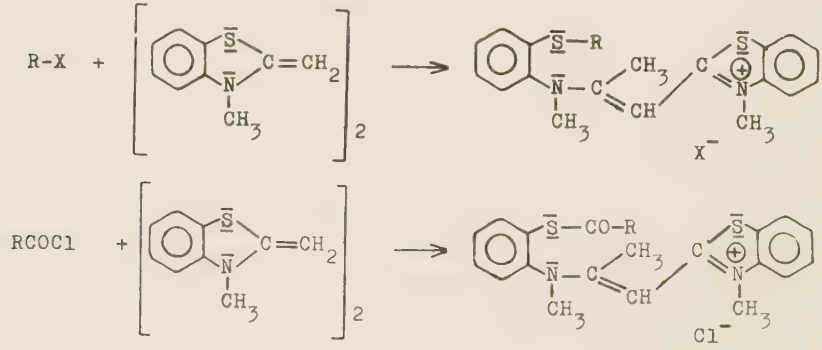
La formation d'un carbinol intermédiaire est également envisagée dans le cas des sels de thiazolium, bien qu'il ne soit généralement pas possible d'isoler de tels dérivés. Toutefois, dans le cas des sels de N-phénacyl méthyl-4 thiazolium, DOWNES et SYKES (23) ont pu isoler une base à laquelle le spectre infrarouge a permis d'attribuer la structure d'un carbinol grâce à la bande OH caractéristique.



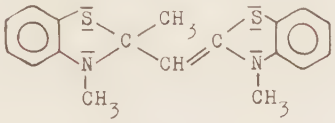
L'anhydrobase dérivées des sels de diméthyl-2-3 benzothiazolium a fait l'objet, par la suite, de nombreux travaux. Dès 1939, MUMM, HINZ et DIEDERICHSEN (24) ont entrepris l'étude comparée des bases méthylène dérivées de l'α-picoline, de la triméthyl-1-1-2 indolénine et du méthyl-2 benzothiazole. Si les sels dérivés de l'α-picoline conduisent sous l'action d'une base à un composé liquide fortement coloré, très altérable, les sels de tétraméthyl-1-1-2-3 indoléninium donnent une base méthylène, également liquide, distillable et incolore quand elle vient d'être préparée, beaucoup moins altérable que le dérivé correspondant de l'α-picoline. Les sels de diméthyl-2-3 benzothiazolium donnant une base méthylène solide, MUMM, HINZ et DIEDERICHSEN (24) ont montré par des mesures de masse moléculaire qu'il s'agit d'un dimère alors que les autres anhydrobases sont monomères. Ces bases se comportant toutefois de manière analogue dans la plupart des réactions, les propriétés de la base de la série thiazolique furent attribuées à des molécules monomères. Ces auteurs concluaient à l'existence d'un équilibre entre le monomère et le dimère, complètement déplacé vers le monomère dans certaines conditions. La formule proposée alors pour ce dimère est une structure cyclobutanique :



KIPRIANOV et BABITCHEV (25) étudient ensuite le comportement de ce dimère vis-à-vis des halogénures d'alkyle et des chlorures d'acide. Ils sont les premiers à faire intervenir une structure dissymétrique pour le produit d'addition intervenant dans les réactions.



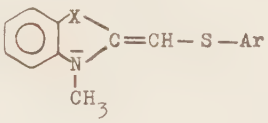
Récemment, LARIVE et DENNILAULER (26) par des études chimiques, puis les mêmes auteurs associés à METZGER et VINCENT (27) pour une étude de résonance magnétique nucléaire, ont établi la formule dissymétrique du dimère :



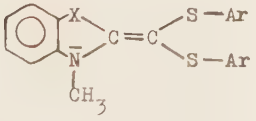
DENES, FARCASAN et CIURDARU (28) ont fait agir sur diverses bases méthylène hétérocycliques des chlorures d'arylesulfényle et ont obtenu des résultats très comparables à ceux de WAHL et collaborateurs par action des sels de diazonium (29-32) :

- l'anhydrobase dérivée du méthyl-2 benzothiazole conduit à des composés d'addition avec une ou deux molécules de chlorure d'arylesulfényle suivant la nature du groupe aryle, et il en est de même avec la base dérivée de la quinaldine.

- l'anhydrobase dérivée de la triméthylindolénine fixe deux molécules de chlorure de sulfényle.



X = -CH = CH-
S



X = -CH = CH-
S, $C(CH_3)_2$

Le mécanisme envisagé fait intervenir l'anhydrobase sous forme monomère avec polarisation de la double liaison sous l'influence de l'agent électrophile :

Dans le cas de l'action des chlorures d'acides, étudiée également par ces auteurs (33), la réaction se ferait conformément aux résultats obtenus par BABITCHEV (34) et LARIVE et DENNILAULER (26), par l'intermédiaire d'un composé d'addition sur la molécule dimère. La structure de ce composé diffère selon les auteurs, mais les travaux de DENES, FARCASAN et CIURDARU, plus récents, établissent que ce composé n'agit en fait que comme agent d'acylation.

Si la réactivité de la base méthylène a fait ainsi l'objet de nombreux travaux, aucune étude systématique du comportement des sels quaternaires vis-à-vis des agents alcalins n'avait été entreprise lorsque nous avons commencé ce travail. Les spectres d'absorption de certains de ces sels, dans

différents solvants, avaient déjà été étudiés par WAHL, MARONI-BARNAUD et MARONI (35).

Depuis, nous avons eu connaissance d'une étude de la réactivité des sels de diméthyl-2-3 benzothiazolium, par ETEVENON (36). La conductibilité des solutions des sels quaternaires dans différents solvants comme l'éthanol ou le diméthylsulfoxyde, mais non en milieu aqueux, a été mesurée dans le cadre d'une étude cinétique de la formation des colorants styryliques.

En outre, une publication récente de METZGER, LARIVE et collaborateurs (37) sur le comportement des sels quaternaires de benzothiazole et de ses homologues méthylé et éthylé, en solutions alcalines aqueuses ou en solutions éthanoliques, présente quelques points communs avec notre travail. Ces auteurs ont étudié l'évolution des spectres des sels quaternaires en présence de quantités de soude croissantes, correspondant à des pourcentages de neutralisation de 25, 50, 75 et 100 %. Ces mesures ont été faites sans tenir spécialement compte du pH de la solution, et l'évolution caractéristique des spectres en fonction du temps, qui a été à l'origine de l'étude cinétique que nous avons entreprise, n'a pas été signalée par ces auteurs. Les résultats obtenus ainsi que les conclusions de ce mémoire seront examinés après notre exposé et parallèlement à nos propres conclusions.

ÉTUDE POTENTIOMÉTRIQUE DES SOLUTIONS AQUEUSES DES SELS QUATERNAIRES

Les sels quaternaires de benzothiazole, méthyl-2 benzothiazole et triméthyl-1-1-2 indolénine présentent, en solution aqueuse, une réaction acide très nette, quelle que soit la concentration étudiée. Ces sels peuvent être considérés comme des acides, et dans le cas du benzothiazole et de son homologue méthylé, ils ont été titrés quantitativement en présence de phénolphtaléine par MILLS, CLARK et AESCHLIMANN (19) et CLARK (21).

Les courbes de titrage potentiométrique de ces divers sels montrent deux aspects différents suivant le sel étudié (fig. 1).

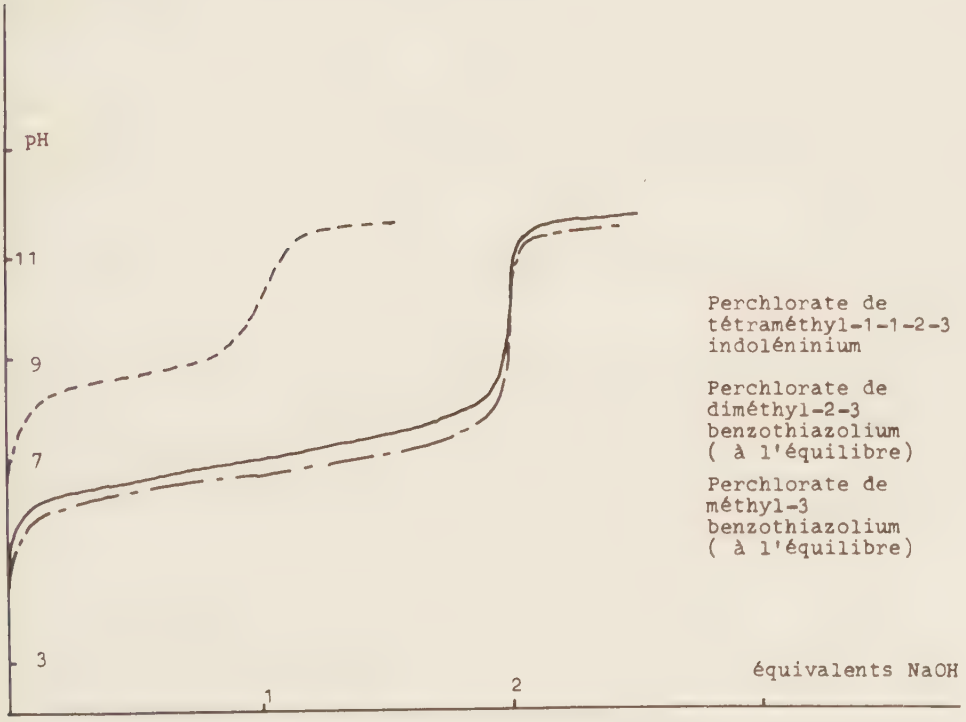


Figure 1 - Courbes de titrage des sels quaternaires.

Dans le cas des sels de tétraméthyl-1-1-2-3 indoléninium, la courbe obtenue est la courbe classique de titrage d'un monoacide, et le virage a lieu après addition d'un équivalent basique. L'équilibre de pH est instantané. La courbe présente cependant un saut brusque de pH, après addition d'un premier cm^3 de base, et la partie rectiligne correspondant à la neutralisation ne débute qu'alors.

La neutralisation des sels de méthyl-3 ou diméthyl-2-3 benzothiazolium se présente de manière totalement différente. D'une part, le virage n'a lieu qu'après addition de deux moles de base par mole de sel quaternaire, et la courbe présente un palier où le pH reste pratiquement constant pendant la majeure partie du titrage. D'autre part, le phénomène étudié n'est pas instantané comme dans la série de l'indolénine.

La réaction avec la soude est en fait une réaction lente car nous avons constaté qu'après addition du réactif, le pH n'atteint pas instantanément sa valeur d'équilibre. Nous avons étudié l'évolution du pH de la solution en fonction du temps, selon le volume de soude ajouté. La courbe obtenue est une courbe exponentielle, avec une variation rapide du pH pendant les premières minutes, suivie d'une évolution lente vers la valeur d'équilibre. Suivant la quantité de base déjà présente, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre est plus ou moins long ; pour les premiers cm^3 de base ajoutés, la stabilisation demande plusieurs heures (fig. 2).

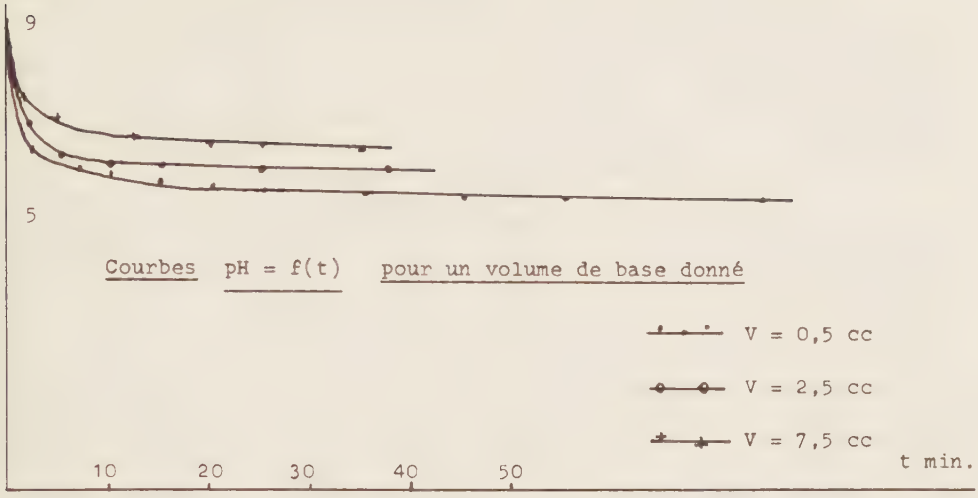
Le titrage en retour de la solution alcaline de ces sels quaternaires, par un acide fort, présente un phénomène analogue. Le pH de la solution, après addition d'un certain volume d'acide, devient fortement acide, puis augmente lentement jusqu'au pH d'équilibre obtenu pendant le premier titrage. En notant les valeurs du pH, en fonction du temps et du volume d'acide ou de base, il est possible d'obtenir toute une série de courbes encadrant la courbe d'équilibre (fig. 2).

La réversibilité de la transformation est vérifiée par spectrophotométrie. Les spectres des solutions de sel quaternaire, avant titrage d'une part, après titrage et retour en milieu acide d'autre part, sont identiques et montrent que malgré les différences constatées dans les valeurs du pH, le sel n'est pas altéré.

Ce phénomène très caractéristique dépend de la température et le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre peut être ramené à environ 15 minutes à 40°C.

Ce fait n'a pas été signalé par LARIVE et DENNILAULER (26, 37) qui donnent une courbe de titrage des sels de diméthyl-2-3 benzothiazolium sans indiquer les particularités que nous avons observées dans l'établissement de l'équilibre. Nous avons trouvé dans la littérature un exemple analogue dans le cas de la 6-hydroxy ptéridine et l'aspect des courbes obtenues par ALBERT, BROWN et CHEESEMANN (38) est attribué à l'addition d'eau sur une double liaison. ALBERT (39) signale d'autre part qu'un tel phénomène peut être également attribué au déplacement d'un atome d'hydrogène lié à un carbone ou au mécanisme d'ouverture ou de fermeture d'un cycle.

Enfin, le comportement de ces sels peut être mis en parallèle avec celui des sels de diazonium en milieu basique. PORAÏ-KOSHITS a dosé différents sels de diazonium (40) et a observé également un phénomène lent, la stabilisation du pH pouvant demander plusieurs heures. Les courbes obtenues présentent le même aspect que celles provenant des sels de benzothiazolium et la fin du titrage est obtenue après addition de deux molécules de base par molécule de sel de diazonium.



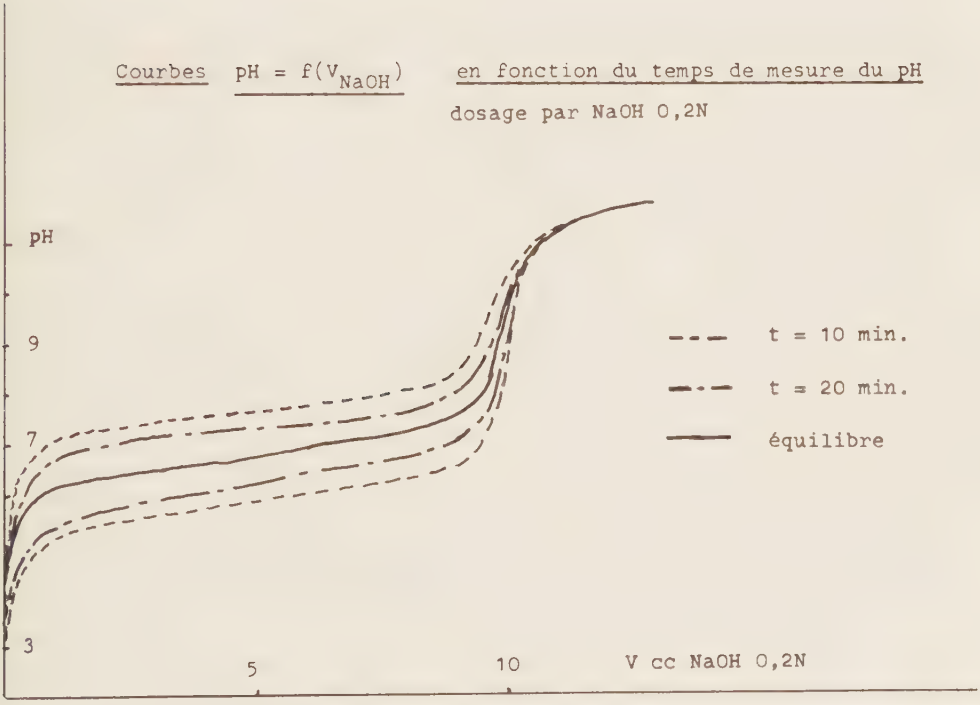


Figure 2 - Perchlorate de diméthyl-2-3 benzothiazolium.

A côté du phénomène lent caractérisant l'établissement de l'équilibre, ces courbes de neutralisation sont très différentes des courbes obtenues dans le cas classique du dosage d'un diacide par deux équivalents de base. La courbe devrait présenter alors deux virages successifs, pour une et deux moles de base ajoutées, correspondant à la neutralisation de chaque acidité. Nous avons vu que la courbe obtenue au contraire ne présente qu'un seul saut de pH, pour les sels de benzothiazolium comme pour les sels de diazonium, lorsque la totalité des deux équivalents de soude est ajoutée.

L'analogie entre les sels quaternaires étudiés et les sels de diazonium nous a conduits à revoir plus particulièrement les résultats déjà obtenus avec ces dérivés.

Comportement des sels de diazonium en milieu alcalin.

Dès les travaux de HANTZSCH (41), les sels de diazonium ont été considérés comme un système pseudo-basique, l'ion diazonium obtenu avec les acides forts étant considéré comme la forme "ammonium" du système. Les produits obtenus en milieu alcalin, leur structure et leur réactivité, ont fait depuis l'objet de nombreux travaux (42), dont l'exposé dépasserait le cadre de ce travail. Plus récemment, les travaux de ZOLLINGER (43) puis de PORAÏ-KOSHITS (44) ont abouti à un certain nombre de conclusions en rapport avec notre étude.

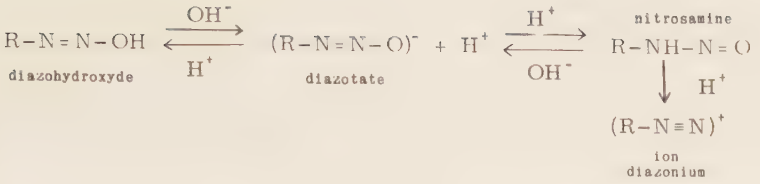
Les sels de diazonium se présentent sous forme d'ion $(R-N\equiv N)^+$ quand l'anion correspondant est un acide fort. Si l'anion est suffisamment nucléophile, comme l'ion cyanure ou l'ion acétate, ils peuvent exister sous forme covalente. Ces sels covalents sont d'ailleurs analogues aux "pseudo-sels" déjà isolés par HANTZSCH (2) dans le cas des sels d'ammonium quaternaire. Sous l'action d'agents alcalins, les ions diazonium réagissent comme des acides et il y a formation d'un diazotate, par l'intermédiaire d'un diazohydroxyde dont l'existence était contestée car il n'avait pu être isolé.

ZOLLINGER et WITTWER (43) ont appliqué à ces ions diazonium les propriétés des acides dibasiques, mis en évidence par SCHWARZENBACH (45) et qui présentent une constante de deuxième acidité supérieure à la première, contrairement au cas général des diacides. Ceci implique la formation dans un premier stade d'un diazohydroxyde, base conjuguée de l'ion diazonium, qui possède des propriétés amphotères. Ce diazohydroxyde réagit à son tour comme un acide, mais, plus fort que le précédent, soit l'ion diazonium. Il est donc dissocié en diazotate au fur et à mesure de sa formation, ce qui explique qu'il n'ait pu être isolé et que la courbe de neutralisation des sels de diazonium ne présente qu'un seul virage, les deux acidités étant neutralisées simultanément.

Les diazotates alcalins sont eux-mêmes tautomères d'une forme nitrosamine, et par addition d'acide à ces solutions alcalines, il est parfois possible de libérer la nitrosamine, qui se transforme ensuite en ion diazonium.

Ces différentes propriétés sont résumées dans les équilibres suivants :

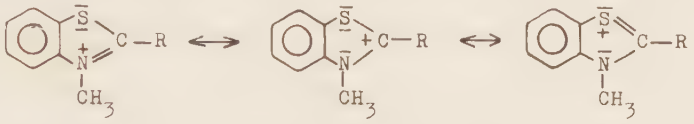
$$\underset{\text{sel covalent}}{R-N=N-X} \underset{X^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{ion diazonium}}{(R-N\equiv N)^+} + X^- \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{diazohydroxyde}}{R-N=N-OH}$$



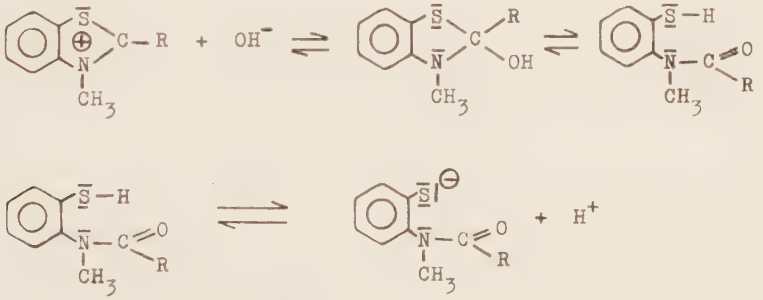
Application aux sels de benzothiazolium.

Si nous comparons les sels de benzothiazolium aux sels de diazonium, l'aspect des courbes de titrage et l'évolution du pH peuvent s'expliquer par l'intervention d'un carbinol, qui ne peut être isolé à cause de ses propriétés amphotères. Ce carbinol se transforme instantanément en thiophénol, lui-même dissocié en ion thiophénate.

Les sels quaternaires correspondent aux différentes formules mésomères suivantes :



On peut admettre que l'ion OH^- se fixe de préférence sur le carbone 2 avec formation de carbinol selon un premier équilibre de constante K_1. Cette base carbinol se réarrange en thiophénol tautomère qui s'ionise à son tour suivant l'équilibre de constante K_T.



La réactivité du carbone 2 vis-à-vis des agents nucléophiles peut être mise en évidence par la formation de pseudo-sels covalents, avec des anions comme le cyanure. De tels sels ont été effectivement isolés avec le benzothiazole et le méthyl-2 benzothiazole. Leurs propriétés correspondent bien à une structure covalente (46). Leur spectre ultraviolet est un spectre de benzothiazoline (47, 37) et cette structure a été confirmée par le spectre RMN.

L'analogie avec les sels de diazonium est ainsi confirmée, de même qu'avec les pseudo-sels déjà préparés dans d'autres séries hétérocycliques (2, 4, 5).

L'intervention d'une forme carbinol et la dissociation rapide du thiophénol tautomère permettent d'expliquer l'aspect des courbes de titrage obtenues. Le pK calculé à partir du pH de demi-neutralisation ne représente donc qu'un pK apparent, fonction du pK de chacun des équilibres mis en jeu.

Sels d'indoléninium.

Nous avons vu que la neutralisation mettait en jeu une mole de base par mole de sel quaternaire et que l'équilibre du pH était atteint instantanément. Ce cas se ramène au cas classique du monoacide BH^+ :

$$BH^+ \rightleftarrows B + H^+$$

la constante d'ionisation étant de la forme :

$$K = \frac{|B|\,(H^+)}{|BH^+|\,(\gamma_{BH^+})}$$

$|B|$ et $|BH^+|$ étant les concentrations des composés B et BH^+. Le coefficient d'activité ionique des ions H^+ est négligeable devant le coefficient (γ_{BH^+}) qui se rapporte aux ions BH^+. Ce coefficient est calculé d'après la formule de DEBYE-HÜCKEL, à partir de la force ionique μ de la solution.

$$\log(\gamma_\pm) = 0,5\sqrt{\mu} \qquad \mu < 0,01$$

$$\log(\gamma_\pm) = \frac{0,5\sqrt{\mu}}{1 + 1,6\sqrt{\mu}} \qquad \mu < 0,1$$

Si c_i est la concentration molaire du composé i, de charge Z_i, la force ionique de la solution est calculée par la relation :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2$$

et le pK de dissociation peut être obtenu à partir du pH de demi-neutralisation de la solution par l'équation :

$$\boxed{pK = (pH_{1/2}) + \log(\gamma_{BH^+})}$$

Sels de benzothiazolium.

Par analogie avec les sels de diazonium, nous considèrerons ces sels BH_2^+ comme des acides dibasiques décrits par SCHWARZENBACH (45). Les deux dissociations s'écrivent :

$$BH_2^+ \rightleftarrows BH + H^+ \qquad \text{de constante } K_1$$

$$BH \rightleftarrows B^- + H^+ \qquad \text{de constante } K_2$$

et les constantes d'équilibre s'expriment, en fonction du coefficient d'activité des ions, par :

$$K_1 = \frac{|BH|\,(H^+)}{|BH_2^+|\,(\gamma_{BH_2^+})} \qquad K_2 = \left(\frac{(\gamma_{B^-})\,|B^-|\,(H^+)}{|BH|}\right)$$

Si la constante K_2 est supérieure à K_1 comme l'a établi SCHWARZENBACH, la courbe de titrage caractérise l'équilibre global, auquel on peut attribuer la constante apparente K, telle que :

$$K = K_1 . K_T = \frac{|B^-|}{|BH_2^+|} (H^+)^2 . \frac{(\gamma_{B^-})}{(\gamma_{BH_2^+})}$$

Le pH relevé à la demi-neutralisation du sel quaternaire permet de calculer le pK apparent de la transformation, qui doit être indépendant de la force ionique du milieu :

$$pK_{ap} = pH_{1/2} = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_T)$$

PARTIE EXPERIMENTALE ET RESULTATS -

Les solutions des sels quaternaires ont été titrées par la soude, le pH étant mesuré après chaque addition de base. Les mesures ont été faites avec un pHmètre Tacussel TS7, réglé à 25°C. La solution de sel à doser était placée dans une cellule rodée et maintenue également à 25°C ± 0°1. Les solutions étaient agitées par un lent courant d'azote, le barbotage de gaz étant arrêté pour les lectures du pH.

Les solutions ont été préparées à partir d'eau permutée puis distillée et bouillie. L'étalonnage du pHmètre était vérifié avant et après chaque essai.

Nous avons trouvé d'utiles renseignements, tant pour la partie théorique que pour la partie expérimentale de ces mesures, dans l'ouvrage de ALBERT et SERJEANT (48) sur la détermination des constantes de dissociation.

Nous avons utilisé des solutions des perchlorates des sels quaternaires, de manière à garder le même anion quel que soit l'hétérocycle et à éliminer toute influence de cet ion sur les dissociations. Les solutions étaient généralement à la concentration 10^{-2} ou $0,5.10^{-2}$ M et ont été titrées par des solutions de soude de normalité connue exactement et voisine de 0,2 N, pour limiter l'influence de la dilution.

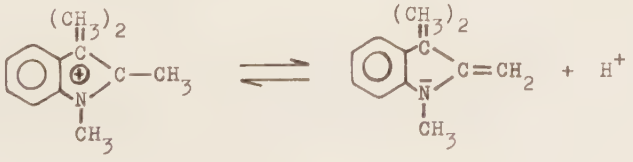
Nous avons fait également des mesures comparées, avec et sans addition de sel neutre pour fixer la force ionique. Le pK expérimental, calculé d'après le pH de demi-neutralisation, a été corrigé, si nécessaire, par le coefficient d'activité des ions.

Sels de tétraméthyl-1-1-2-3 indoléninium.

La constante K caractérisant l'équilibre entre le sel quaternaire et la base méthylène s'exprime par la relation :

$$K = \frac{(\text{base méthylène})\ (H^+)}{(\text{sel quaternaire})}$$

correspondant à la transformation :



Le tableau suivant donne le pK calculé d'après les différents essais, ainsi que le pH de demi-neutralisation mesuré, la force ionique du milieu et le coefficient d'activité, des ions indoléninium, calculé comme il a déjà été indiqué :

$pH_{1/2}$	$\mu . 10^{-2}$	$-\log(\gamma_{BH^+})$	pK
8,49	1,465	0,05	8,44
8,47	1,465	0,05	8,42
8,50	1,465	0,05	8,45
8,59	10,24	0,11	8,48
8,57	10,24	0,11	8,46

L'erreur sur la valeur de K provient de l'erreur commise sur les lectures du pH. Si on admet que la reproductibilité des mesures de pH est de 0,02 unité près, l'erreur sur le pH, calculée selon la méthode de composition quadratique des erreurs, est :

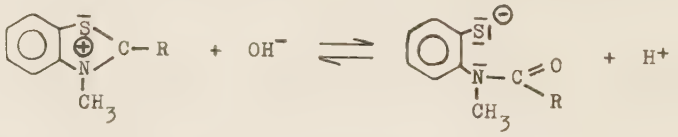
$$pK = \frac{1}{n} \Sigma(pK) \pm \sqrt{\frac{\Sigma(\Delta pK)^2}{n}}$$

où $\Delta(pK)$ représente la différence de la valeur mesurée à la valeur moyenne, n étant le nombre de mesures :

$$\underline{pK = 8,45 \pm 0,05}$$

Sels de méthyl-3 et diméthyl-2-3 benzothiazolium.

La courbe de neutralisation obtenue caractérise l'équilibre global :



sans préjuger des formes intermédiaires possibles.

La constante apparente de l'équilibre, en appliquant aux sels quaternaires les propriétés d'un acide dibasique, est donnée par la relation :

$$K^2_{ap} = \frac{|B^-|\ (H^+)}{|BH_2^+|\ (OH^-)} \qquad \text{ou} \qquad K'^2_{ap} = \frac{|B^-|}{|BH_2^+|}\ (H^+)^2$$

et

$$pK'_{ap} = pH_{1/2} = \frac{1}{2}\ (pK_1 + pK_T)$$

- sels de méthyl-3 benzothiazolium.

Les résultats obtenus sont très différents selon la concentration de départ et la force ionique du milieu. Le tableau suivant donne le pH de demi-neutralisation obtenu, en fonction de la concentration et de la force ionique.

c_o	μ	$pH_{1/2}$
10^{-2} M	0,1	6,40 ± 0,02
10^{-2} M	0,01	6,30 ± 0,02
10^{-4} M	0,01	6,58 ± 0,02

L'équilibre une fois atteint, nous avons constaté que ni la dilution ni la force ionique n'ont d'influence particulière sur le pH mesuré.

μ_{in}	c_{in}	c_{dil}	$(pH_{1/2})_{c_{in}}$	$(pH_{1/2})_{c_{dil}}$
0,1	10^{-2} M	10^{-3} M	6,42	6,40
0,01	10^{-2} M	10^{-3} M	6,30	6,28

Il n'est pas possible alors de calculer un pK apparent sans définir les conditions de concentration et de force ionique. La transformation n'est donc pas aussi simple que le laisse prévoir le schéma initial, et les diverses réactions mises en jeu dans l'établissement de l'équilibre sont soumises à l'effet de sel secondaire.

- *sels de diméthyl-2-3 benzothiazolium.*

Les résultats obtenus sont alors conformes aux résultats attendus. Le pH de demi-neutralisation est sensiblement indépendant de la force ionique de la solution de même que de la concentration initiale du sel quaternaire. Le tableau suivant donne les différents pH obtenus, en fonction de la concentration en sel et de la force ionique.

c_o	μ	$pH_{1/2}$
10^{-2} M	0,01	6,76 ± 0,02
10^{-4} M	0,01	6,76 ± 0,02
10^{-4} M	négl	6,77 ± 0,02

Le pK apparent de la transformation du sel quaternaire en o-(acétyl méthyl) amino thiophénate de sodium est alors :

$$\underline{pK_{ap} = 6,76 \pm 0,02}$$

ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DES SOLUTIONS DE SELS QUATERNAIRES

Les sels quaternaires étudiés ont des spectres différents en milieu acide et en milieu basique, correspondant aux formes "acide" et "base" des composés. En étudiant la variation des spectres, en fonction du pH de la solution, entre les deux formes limites, il est possible de calculer les concentrations des composés en équilibre, à condition que les dérivés étudiés suivent la loi de LAMBERT-BEER. La constante d'équilibre de la transformation est alors accessible.

Les spectres ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Beckman DK2 et les cuves étaient thermostatées à 25°C ± 0°1. Les solutions dans les différents tampons étudiés étaient préparées par dilution à 10^{-4} M d'une solution concentrée de sel quaternaire (25.10^{-4} M) dans l'eau distillée ou dans la soude 0,1 N, au moment de l'enregistrement du spectre dans le tampon choisi.

Les domaines de pH où nous avons été amenés à étudier la transformation étant très différents, nous avons préparé les tampons suivants, d'après les méthodes indiquées par JÖRGENSEN (49).

domaine 8-10	solution d'acide borique dans la soude 0,1 M solution de soude 0,1 N
domaine 6-8	solution de phosphate monopotassique M/15 solution de phosphate disodique M/15
domaine 4-6	solution d'acide citrique dans la soude 0,1 M solution de soude 0,1 N

Nous avons préparé les diverses solutions tampons par dilution à 0,01 M des quantités convenables des solutions-mères précédentes pour obtenir le pH cherché. Afin de vérifier qu'il n'y avait pas d'influence particulière du tampon lui-même, nous avons également utilisé des solutions préparées à partir du glycocolle pour les pH compris entre 8,5 et 10, à partir d'acide acétique ou d'acide malonique pour les pH compris entre 4 et 6. Nous n'avons constaté aucune influence du tampon, ni sur la forme des spectres, ni sur les constantes de vitesse des réactions.

Nous exposerons tout d'abord les résultats obtenus avec les sels de tétraméthyl-1-1-2-3 indoléninium, ainsi que le calcul du pK de la transformation. Puis nous aborderons l'étude cinétique de la réaction de transformation des sels de méthyl-3 et diméthyl-2-3 benzothiazolium, qui a fait l'objet de la majeure partie de ce travail.

1ère PARTIE
ETUDE DES SPECTRES DES SELS QUATERNAIRES DE TRIMETHYL-1-1-2 INDOLENINE

Les spectres du méthylsulfate de tétraméthyl-1-1-2-3 indoléninium en solution dans divers solvants (ClH 0,1 N, NaOH 0,1 N, éthanol) ainsi que ceux de toute une série de sels quaternaires identiques obtenus à partir de divers hétérocycles avaient fait l'objet d'un travail déjà cité de WAHL, MARONI-BARNAUD et MARONI (35).

Nous avons étudié les spectres du perchlorate et n'avons pas constaté de différence dûe au changement d'anion. Conformément aux résultats déjà connus, nous avons trouvé pour le sel quaternaire un spectre à 3 maximums distincts :

λ = 274 mμ ε = 4 900

λ = 236,5 mμ ε = 5 200

λ = 229,5 mμ ε = 5 750

La base méthylène obtenue à partir du sel quaternaire en solution sodique donne un spectre à deux maximums :

λ = 282,5 mμ ε = 3 100

λ = 241 mμ ε = 7 400

Ce spectre est identique à celui déjà obtenu (35) à partir d'une solution de triméthyl-1-1-3 méthylène-2 indolénine dans la soude 0,1 N.

Dans les différentes solutions tampons, l'équilibre est atteint instantanément et on obtient une série de spectres intermédiaires entre les deux formes précédentes (fig. 3). L'ensemble forme un réseau passant par deux points isobestiques :

λ = 254,5 mμ et λ = 233,5 mμ

La transformation n'apparaît qu'au-dessus d'un certain pH et les solutions de sel quaternaire sont stables jusqu'à pH 7,5. Au-dessus de pH 10,5, la base méthylène existe seule. L'équilibre "acide-base" cherché a donc été étudié entre pH 7,5 et pH 10,5. Les formes pures étaient données par les spectres dans ClH 0,1 N et NaOH 0,1 N. Pour chacune des formes en présence, nous avons vérifié la loi de LAMBERT-BEER et n'avons pas constaté d'irrégularités dans l'application de cette loi.

concentration	sel quaternaire ε_{max}	base méthylène ε_{max}
10^{-4} M	4 900	3 100
$0,5.10^{-4}$ M	2 400	1 600
$2,0.10^{-4}$ M	9 700	6 300

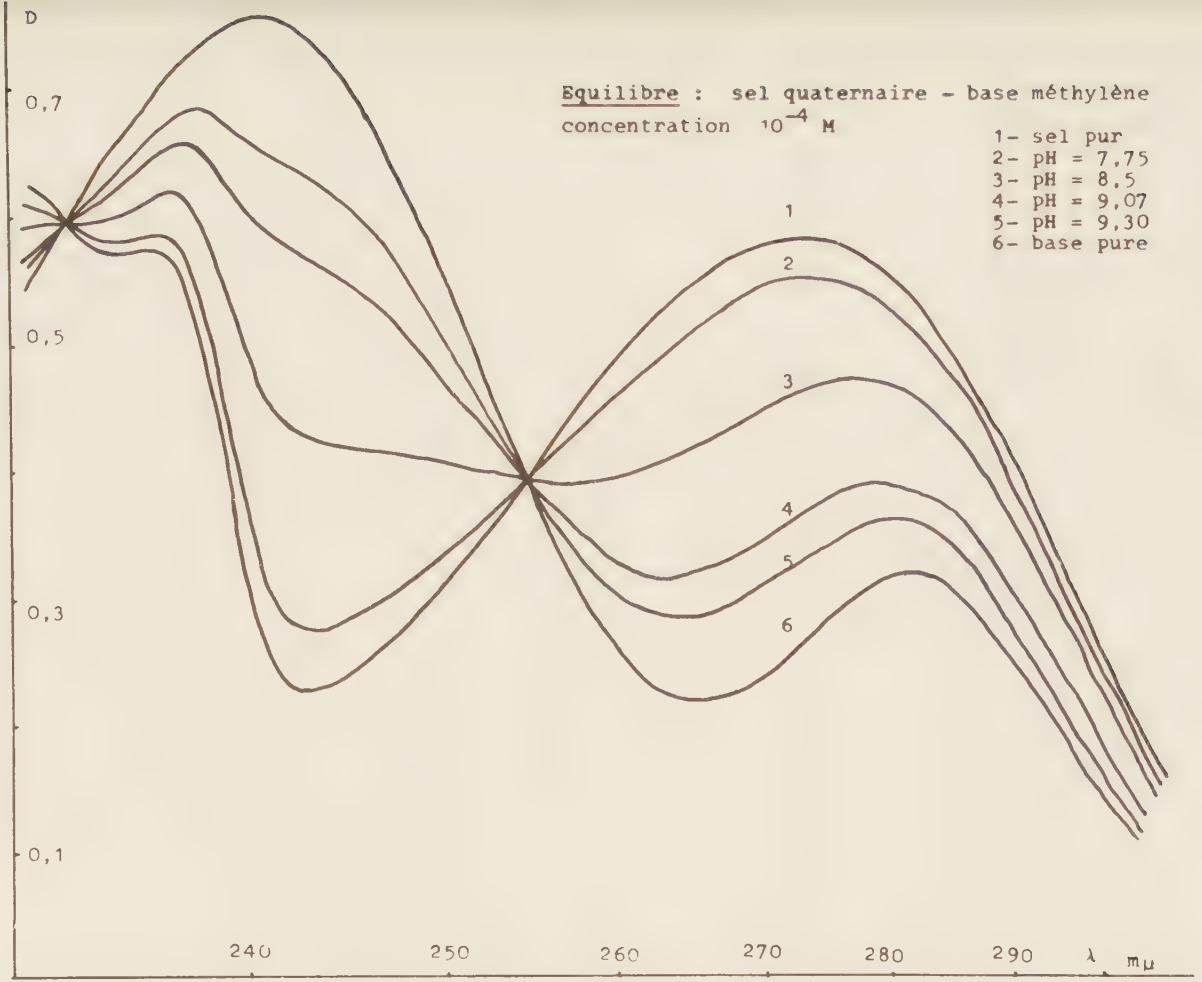


Figure 3 - Perchlorate de tétraméthyl-1-1-2-3 indoléninium.

Détermination spectroscopique du pK d'un acide.

L'acide BH^+, en solution chlorhydrique 0,1 N, a un spectre qui caractérise la forme BH^+. De même dans la soude 0,1 N, le spectre obtenu caractérise la forme basique conjuguée B, pure. Entre ces pH limites, il est possible d'obtenir une série de spectres intermédiaires, variables avec le pH, et dont les densités optiques sont proportionnelles aux concentrations des formes BH^+ et B en équilibre, au pH considéré.

L'application de la loi de LAMBERT-BEER permet de relier les densités optiques de chaque spectre aux concentrations des formes en présence. Si D_{BH^+}, D_B caractérisent les spectres des composés BH^+ et B purs à la concentration c_o, D_i le spectre des mêmes composés en équilibre au pH_i, en concentrations $|BH^+|$ et $|B|$, le rapport de ces concentrations s'exprime en fonction des densités optiques définies plus haut, par :

$$\frac{|B|}{|BH^+|} = \frac{D_i - D_{BH^+}}{D_B - D_i}$$

La constante de dissociation de BH^+ est alors reliée aux densités optiques mesurées par l'équation :

$$K = \frac{D_i - D_{BH^+}}{D_B - D_i} \cdot \frac{(H^+)_i}{(\gamma_{BH^+})}$$

soit :

$$pK = pH_i - \log \frac{D_i - D_{BH^+}}{D_B - D_i} - \log(\gamma_{BH^+})$$

Résultats.

Les densités optiques définies précédemment ont été mesurées, à différentes longueurs d'onde, en fonction du pH. Les longueurs d'onde utilisées pour le calcul du rapport des concentrations en présence à l'équilibre ont été choisies dans le domaine où les écarts entre les densités optiques sont les plus importants.

Le tableau suivant donne la valeur moyenne du rapport ainsi calculé et la valeur du pK correspondante, déduite de la courbe ci-jointe (fig. 4).

pH	$\overline{|B|/|BH^+|}$	pK
7,75	0,103 ± 0,010	8,70 ± 0,09
8,5	0,605 ± 0,050	8,67 ± 0,09
9,07	2,15 ± 0,15	8,70 ± 0,09
9,30	3,95 ± 0,20	8,65 ± 0,05

La valeur moyenne du pK ainsi obtenue est, compte tenu des différentes erreurs :

$$pK = 8,68 \pm 0,08$$

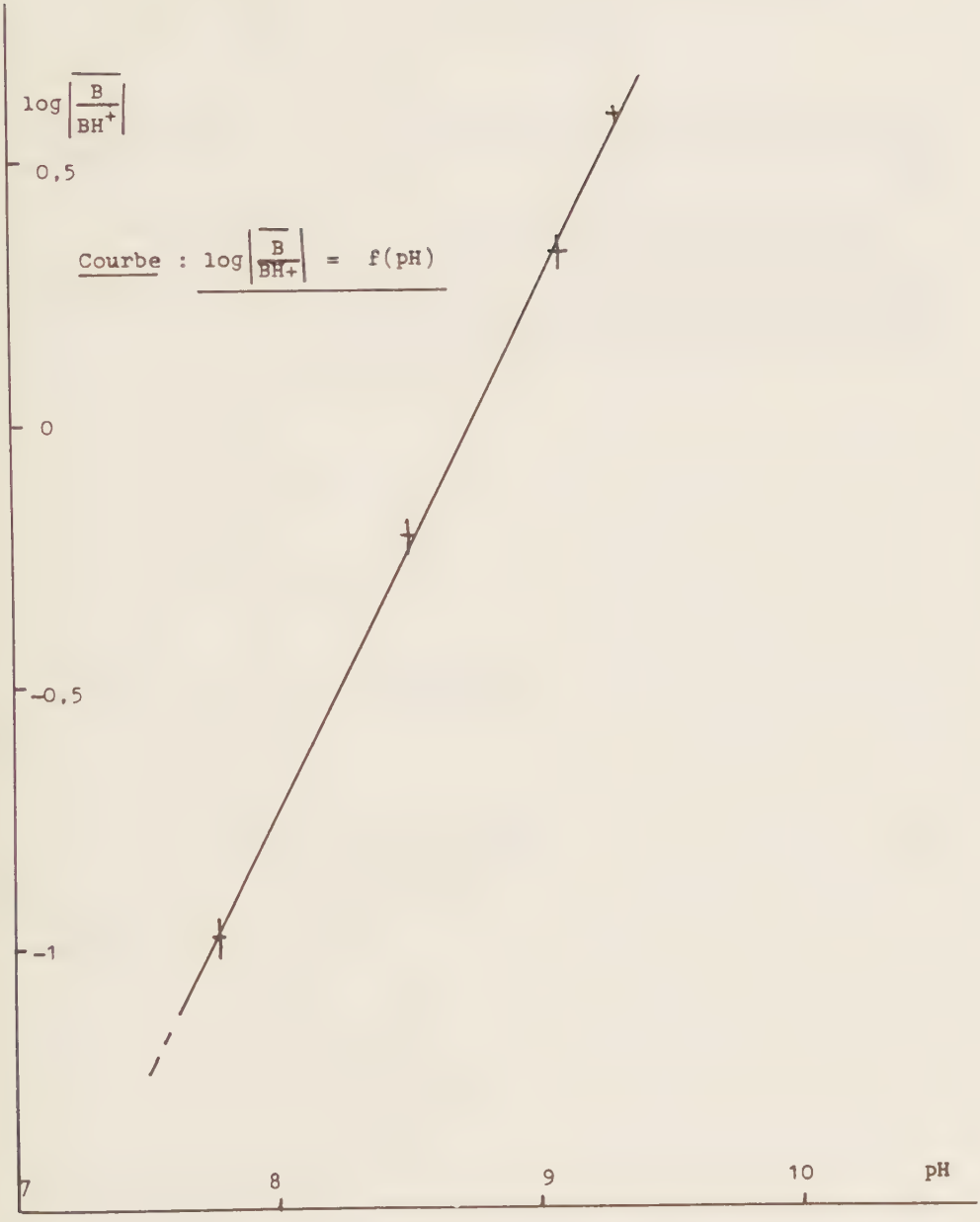


Figure 4 - Perchlorate de tétraméthyl-1-1-2-3 indoléninium. Calcul de la constante d'équilibre.

Comparaison avec les mesures potentiométriques.

Les valeurs du pK obtenues par les deux méthodes sont :

pK = 8,45 ± 0,05 par potentiométrie

pK = 8,68 ± 0,08 par spectrophotométrie

les solutions étant maintenues à la même force ionique. Ces valeurs sont en bon accord quoique la méthode spectrophotométrique donne une précision moins grande que les mesures de pH.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de valeur de cette constante de dissociation dans les mêmes conditions opératoires. Nous avons trouvé par contre une détermination polarographique de ce pK, en milieu méthanolique, par ENDER, MOISAR, SCHÄFER et TEUBER (50), qui donnent une valeur en bon accord avec nos résultats, soit :

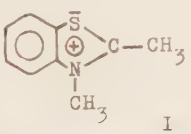
pK = 8,8 en solution méthanolique.

2ème PARTIE
ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DES SELS DE METHYL-3 ET DIMETHYL-2-3 BENZOTHIAZOLIUM

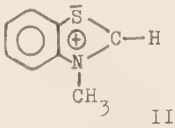
Les spectres du méthylsulfate de diméthyl-2-3 benzothiazolium, tout comme ceux du dérivé de l'indolénine, avaient déjà été obtenus dans divers solvants (35).

Nous avons vérifié que le perchlorate de cet ion donnait un spectre identique et que l'anion n'intervenait pas sur la forme des spectres. Ce résultat a d'ailleurs été confirmé par les travaux de METZGER, LARIVE et collaborateurs (37), qui ont étudié toute une série de sels quaternaires dérivés du benzothiazole et du méthyl-2 benzothiazole, avec des anions différents comme Cl^-, I^-, $SO_4(CH_3)^-$, p-toluènesulfonate,... sans constater d'influence sur la forme des spectres, sur l'intensité du maximum d'absorption ou sur sa position.

Parallèlement au perchlorate déjà cité I, nous avons étudié le perchlorate de méthyl-3 benzothiazolium II et nous avons constaté que ces deux ions quaternaires avaient un comportement très comparable.



I



II

Nous allons résumer les résultats obtenus aux divers pH avant d'entreprendre l'étude cinétique et le calcul des constantes de vitesse et du pK apparent de la transformation.

Spectres en milieu acide.

Dans l'acide chlorhydrique N/10, dans l'eau ou dans des solutions tampons de pH < 7 dans le cas de l'ion diméthyl-2-3 benzothiazolium, < 6 dans le cas de l'ion méthyl-3, les spectres sont identiques et restent stables.

Ce spectre est attribué à l'ion ammonium quaternaire et présente les caractéristiques suivantes :

sel I	λ = 275 mμ	λ = 237 mμ
	ε = 6 600	ε = 9 000
sel II	λ = 276 mμ	λ = 237 mμ
	ε = 5 800	ε = 8 500

Spectres en milieu basique.

Au-dessus de pH 10 pour le sel I, de pH 8,5 pour le sel II, les spectres sont identiques à ceux obtenus dans la soude et très différents du spectre en milieu acide. Le spectre présente alors un seul maximum très accentué :

sel I	λ = 267,5 mμ	ε = 14 500
sel II	λ = 267,5 mμ	ε = 13 500

Ce spectre est identique à celui de la base méthylène dimère dérivée du sel I, en solution dans la soude, déjà étudié par WAHL, MARONI-BARNAUD et MARONI (35).

Le cycle thiazolique s'ouvrant en solutions diluées ce spectre caractérise en fait le thiophénate obtenu après dissociation totale du mercaptan résultant de la scission du cycle. Pour confirmer cette structure, nous avons comparé les spectres obtenus précédemment avec ceux des o-amino et o-méthylamino thiophénols dans les mêmes solvants.

N'ayant pas trouvé de références dans la littérature, nous avons étudié les solutions de ces aminothiophénols dans l'éthanol, l'acide chlorhydrique et la soude N/10. Malgré une oxydation très rapide dans la soude, nous avons pu déterminer la position et l'intensité des maximums d'absorption, dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

	ClH 0,1 N	NaOH 0,1 N	
o-amino thiophénol	λ = 238 mμ ε = 6 000	λ = 305 mμ ε = 3 700	λ = 260 mμ ε = 7 900
o-méthyl amino thiophénol	λ = 240 mμ ε = 6 500	λ = 306 mμ ε = 4 500	λ = 263 mμ ε = 9 900

Si on compare avec les spectres des sels quaternaires dans la soude, on constate un déplacement bathochrome de 7,5 mμ quand on passe de l'o-aminothiophénate à ses homologues acylés, et la disparition de la bande d'absorption à 305 mμ. Nous avons trouvé un terme de comparaison avec les spectres de l'aniline et de son dérivé acétylé, dont les spectres présentent les maximums d'absorption :

Aniline (eau)	λ = 230 mμ ε = 8600	λ = 280 mμ ε = 1 430
Acétanilide (alcool)	λ = 242 mμ ε = 14 400	λ = 280 mμ ε = 500

Ce déplacement bathochrome est attribué (51) à l'acétylation du groupe amine, avec exaltation de la bande B due aux vibrations benzéniques, alors que la deuxième bande d'absorption décroît très largement.

Le phénomène observé avec les thiophénates est tout à fait semblable et on observe bien une exaltation très importante des vibrations benzéniques, avec disparition de la deuxième bande d'absorption, due à la conjugaison supplémentaire introduite par l'acylation du groupe amino.

On peut donc affirmer que le spectre des sels quaternaires en milieu basique est celui des thiophénates résultant de la scission du cycle.

Spectres dans les solutions tampons.

A - SOLUTIONS-MERES DANS L'EAU.

La transformation des sels quaternaires n'est plus ni totale ni instantanée et on observe une évolution du spectre en fonction du temps. Le domaine de transformation est différent selon le sel étudié.

- sel de diméthyl-2-3 benzothiazolium.

Entre pH 7 et pH 9, les spectres évoluent plus ou moins rapidement, en fonction du temps, vers un spectre d'équilibre intermédiaire entre les deux spectres limites déjà décrits, et dont la position dépend du pH. Les deux formes ion ammonium et thiophénate coexistent à l'équilibre.

Pour les pH > 9, la transformation devient totale mais non instantanée. Les spectres évoluent en fonction du temps vers le spectre du thiophénate pur (fig. 5).

- sel de méthyl-3 benzothiazolium.

La transformation se présente de manière analogue à la précédente. Entre pH 6 et pH 7, le spectre d'équilibre est un spectre intermédiaire entre les formes acide et basique pures. Au-dessus de pH 7, la transformation en thiophénate est totale, mais plus ou moins rapide selon le pH. (fig. 6 et 7).

Les spectres obtenus passent tous par des points isobestiques, constants en position lorsque le pH varie.

sel I	λ = 286,5 mμ	et	λ = 239,5 mμ
sel II	λ = 282,5 mμ	et	λ = 243 mμ

B - SOLUTIONS-MERES DANS LA SOUDE.

Pour prouver l'existence d'un équilibre entre le sel quaternaire et le thiophénate, nous avons étudié la réversibilité de la transformation. Ne pouvant isoler les thiophénates de sodium, beaucoup trop solubles et difficilement purifiables, ni un sel de thiophénol dont le cation ne soit pas un métal lourd, nous avons préparé des solutions concentrées des sels quaternaires dans la soude, qui nous ont donné les solutions des thiophénates de sodium cherchés. Ces solutions ont ensuite été diluées dans des solutions tampons de pH compris dans l'intervalle où les deux formes peuvent coexister en équilibre.

- sel de diméthyl-2-3 benzothiazolium.

Dans l'intervalle de pH 9-7, où l'équilibre était observé en partant des solutions-mères de sel quaternaire dans l'eau, le spectre obtenu par dilution des solutions-mères sodiques est soit le spectre du thiophénate pur, soit un spectre très légèrement différent, mais qui possède un maximum accentué à 267,5 mμ. Après quelques heures, les spectres évoluent, mais cette transformation en sel quaternaire est concurrencée par l'oxydation irréversible du thiophénate en disulfure, qui ne peut être évitée à la longue. La cyclisation du thiophénate n'intervient avec une vitesse appréciable que pour les pH < 5,5, domaine où les solutions acides de l'ion ammonium quaternaire ne se transforment pas. Il se superpose à la réaction de cyclisation proprement dite, pour les pH > 5,5, une transformation qui n'intéresse que le thiophénate et dont l'étude sera entreprise en même temps que l'étude cinétique (fig. 8 et 9).

- sel de méthyl-3 benzothiazolium.

Dans l'intervalle de pH 6-7, les spectres d'équilibre obtenus à partir des solutions-mères dans la soude sont les mêmes qu'à partir des solutions de sel dans l'eau distillée. A pH < 6, on observe la cyclisation totale, mais non instantanée du thiophénate en ion ammonium, jusqu'à pH 5 où la réaction est alors immédiate (fig. 10).

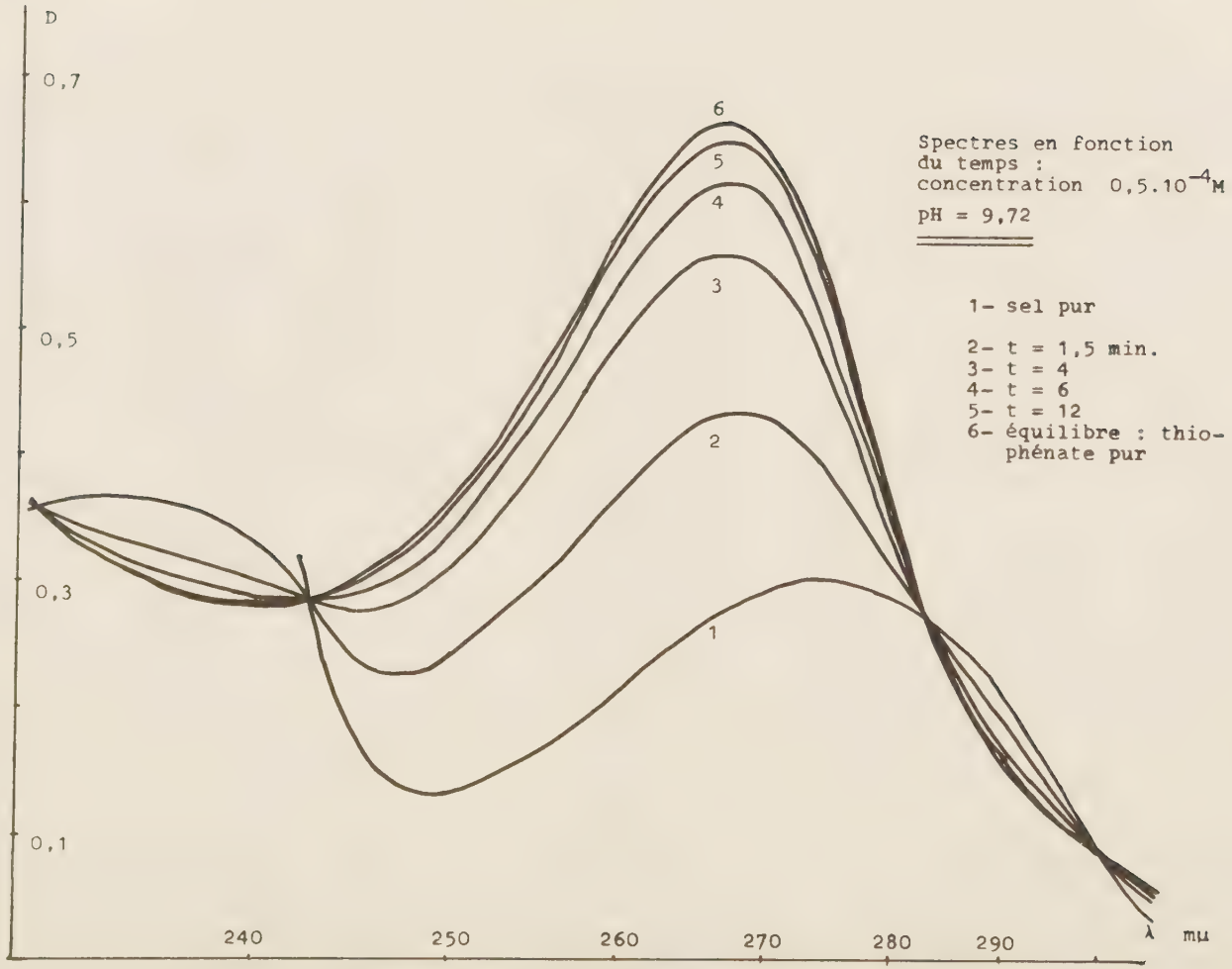


Figure 5 - Réaction d'ouverture : perchlorate de diméthyl-2-3 benzothiazolium.

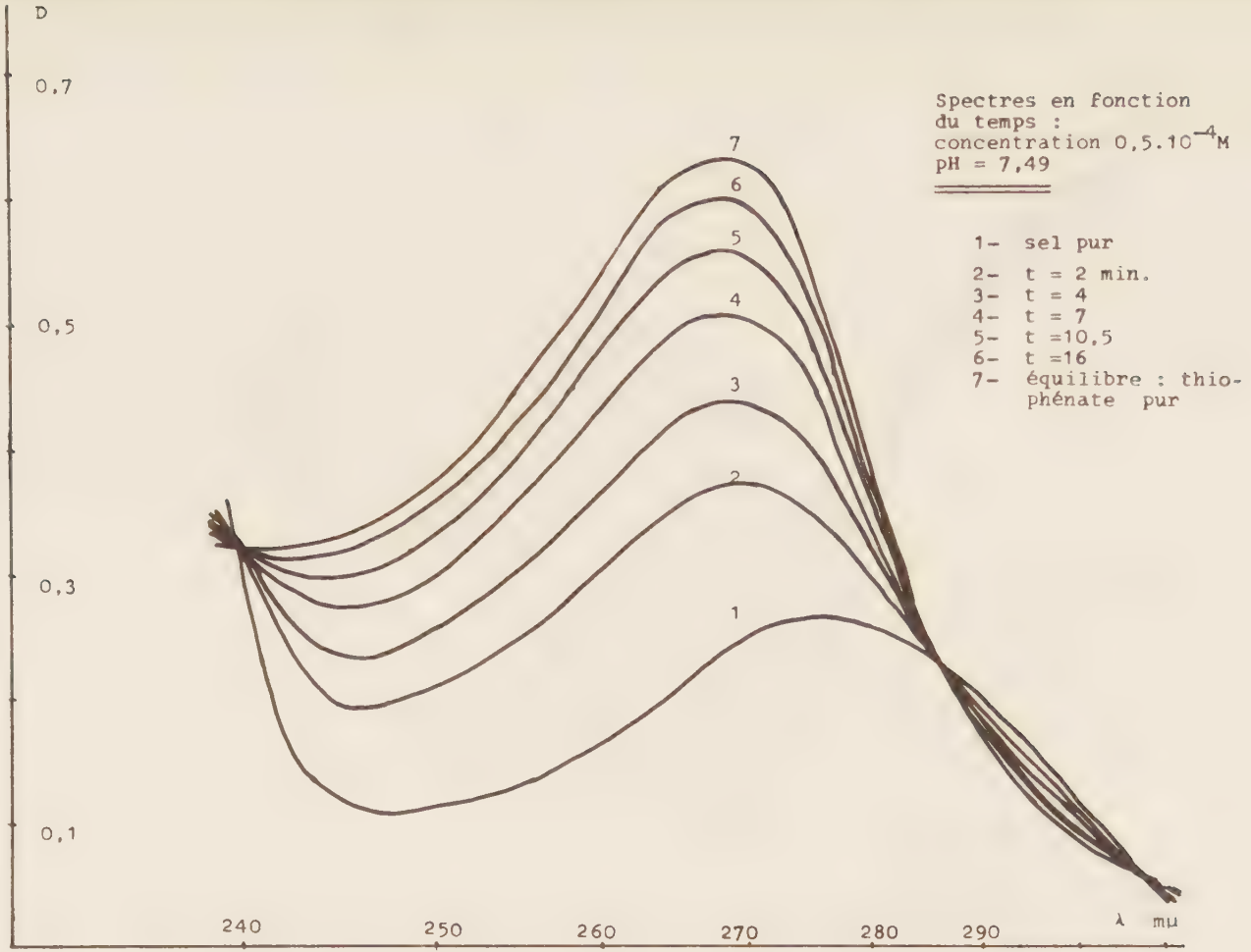


Figure 6 - Réaction d'ouverture : perchlorate de méthyl-3 benzothiazolium.

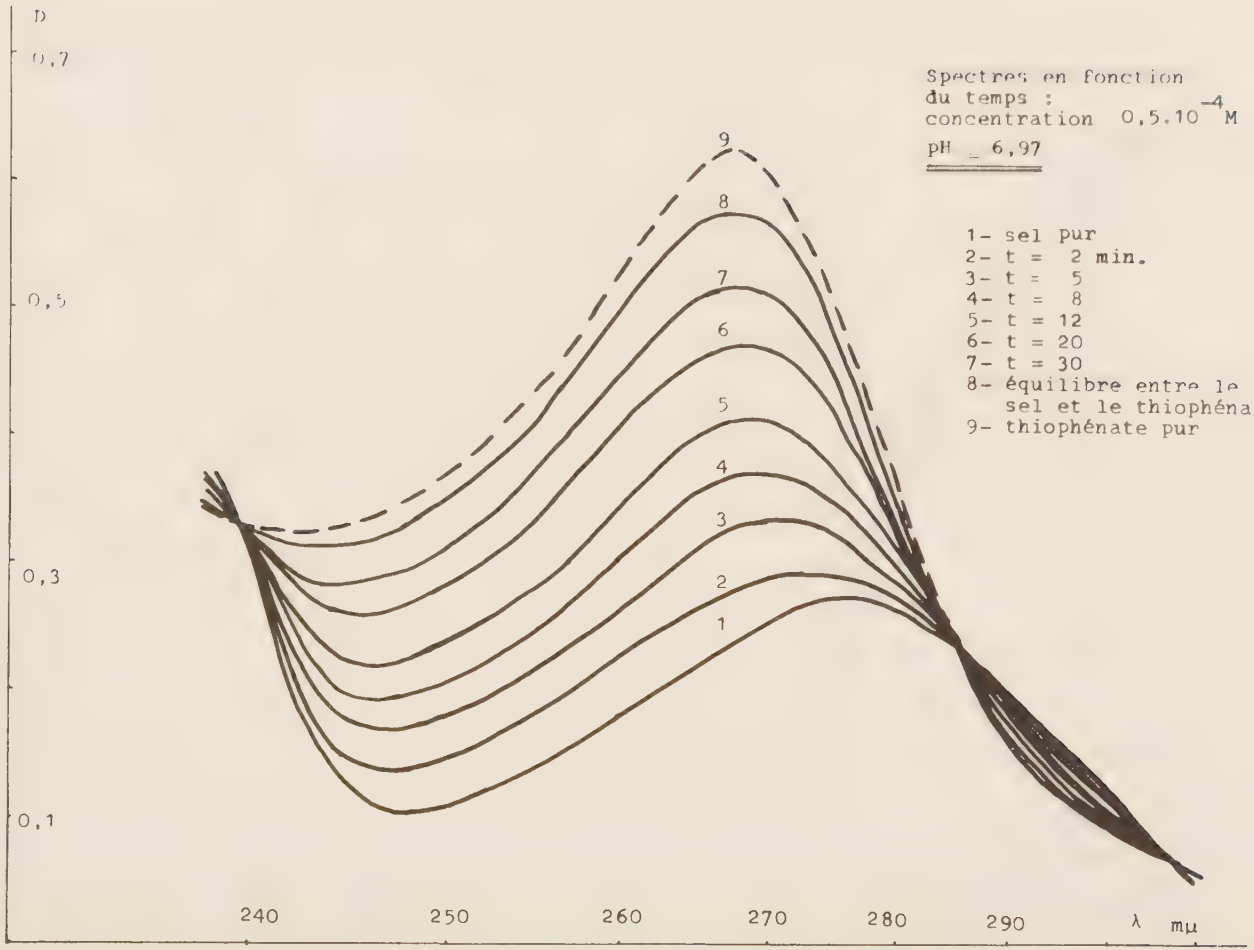


Figure 7 - Réaction dans le domaine d'équilibre : perchlorate de méthyl-3 benzothiazolium.

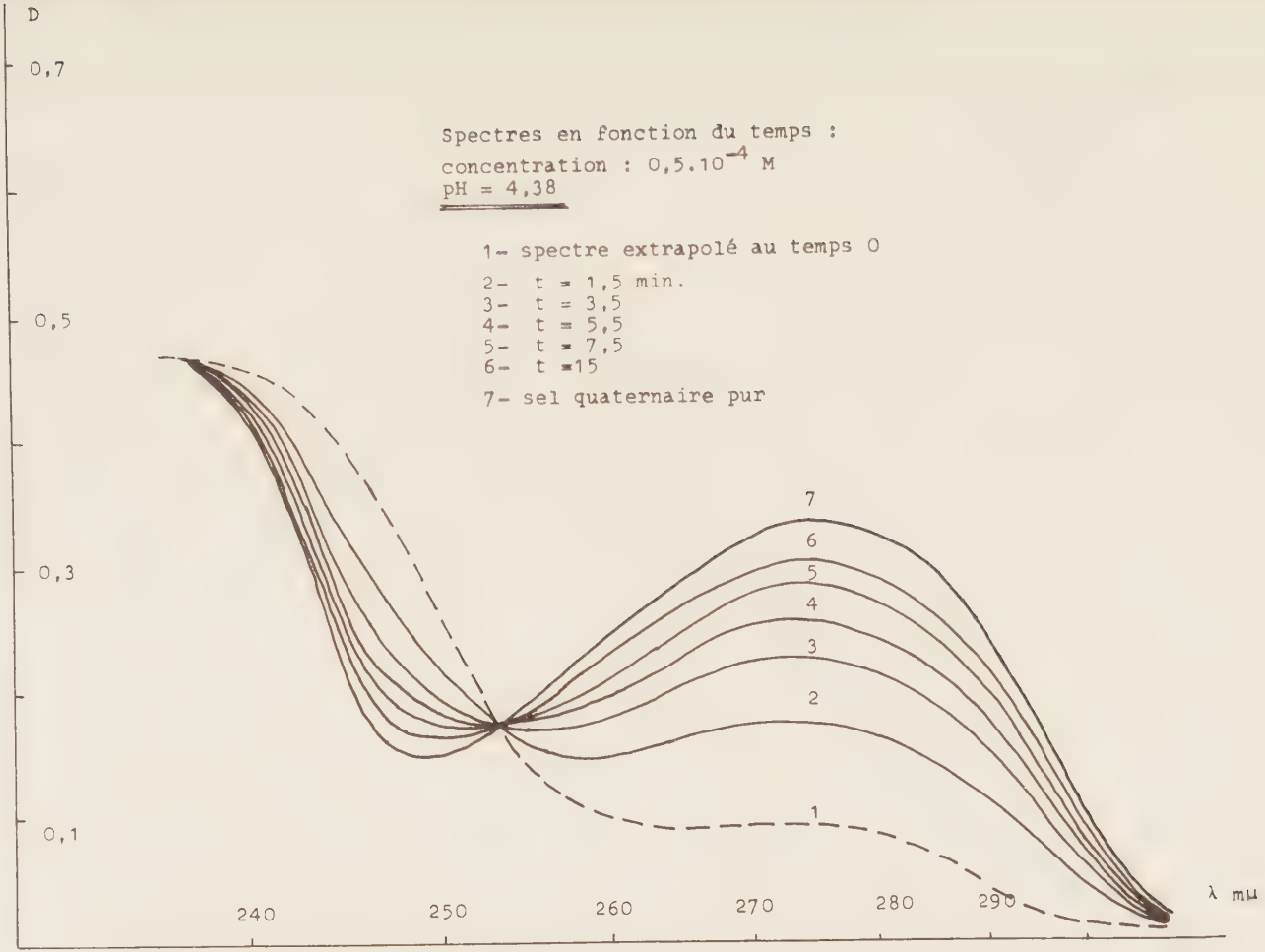


Figure 8 - Réaction de cyclisation : o-(acétyl méthyl)aminothiophénate de sodium.

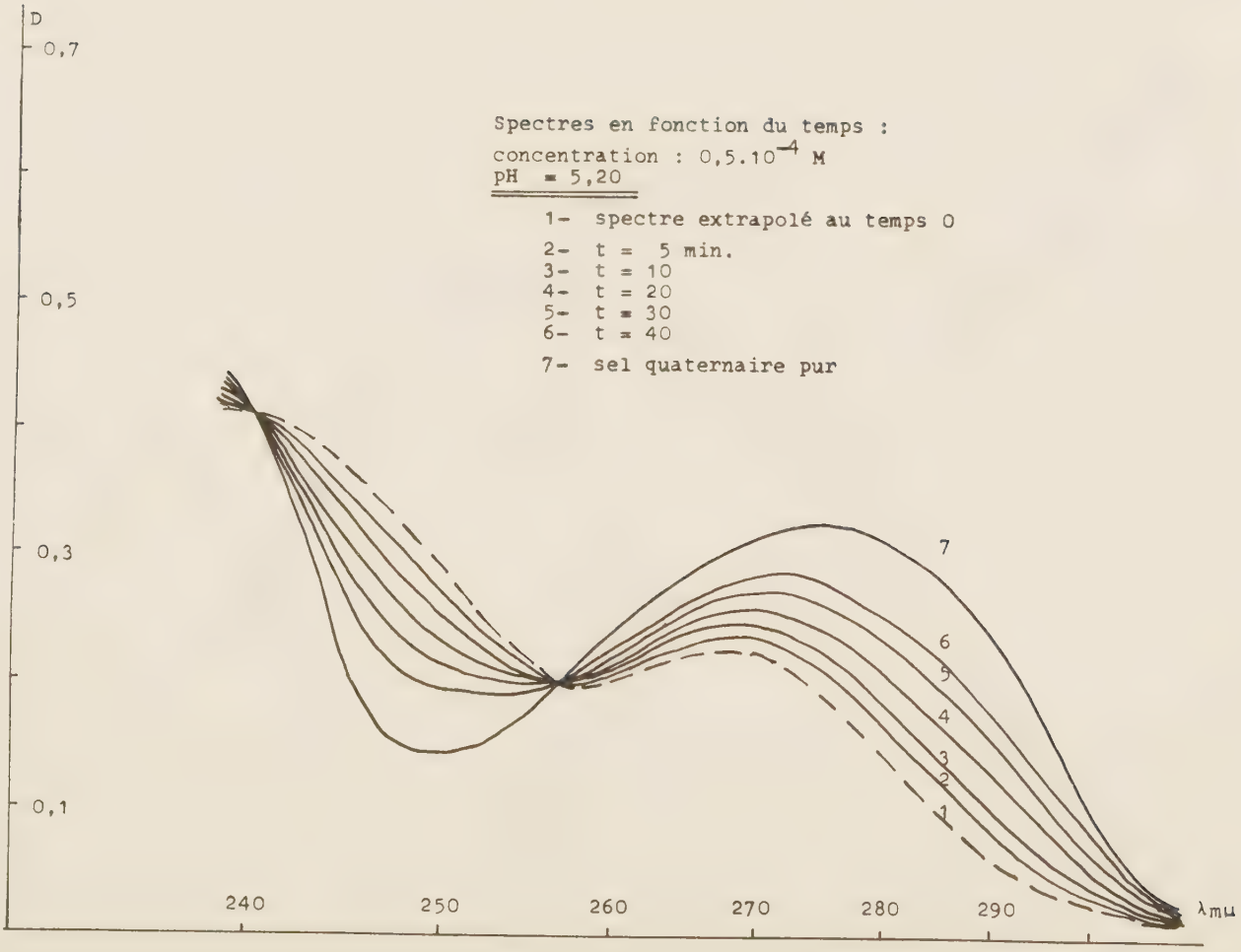


Figure 9 - Réaction de cyclisation : o-(acétyl méthyl)aminothiophénate de sodium.

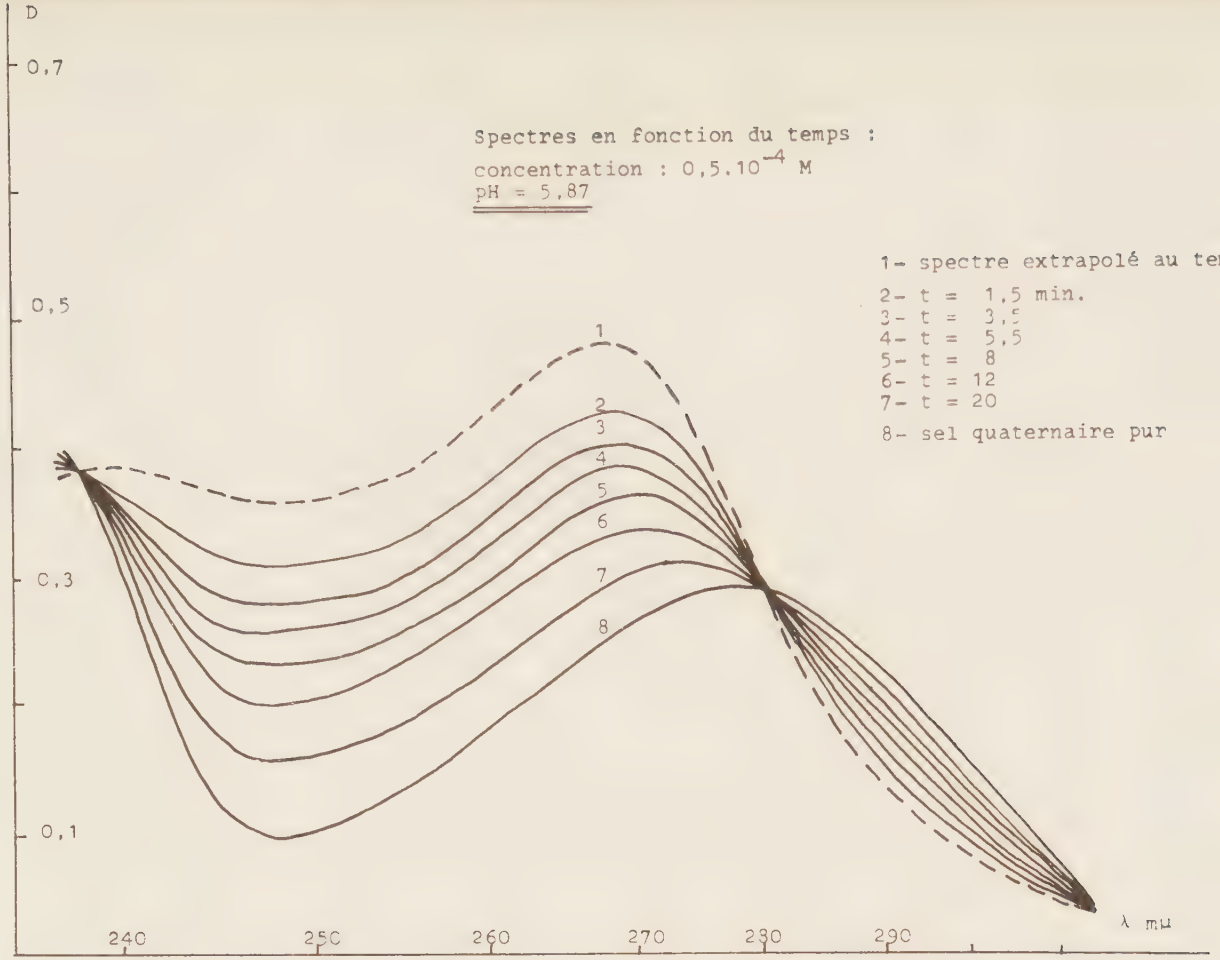


Figure 10 - Réaction de cyclisation : o-(formyl méthyl)aminothiophénol de sodium.

Quel que soit le sel étudié, lorsque la réaction de cyclisation du thiophénate est totale, on observe des points isobestiques variables avec le pH de la solution.

Après cet examen des spectres et des conditions opératoires, nous voyons qu'il est possible d'étudier séparément les réactions d'ouverture et de cyclisation, selon le domaine de pH. Ces résultats seront ensuite appliqués au domaine où les deux réactions ont lieu simultanément, ainsi qu'au calcul des concentrations des formes en équilibre. Avant d'exposer les résultats obtenus et le calcul des constantes de vitesse de chaque réaction, nous indiquons ci-dessous les principales abréviations et notations utilisées :

A^+ désignera l'ion ammonium quaternaire ;

BH " le thiophénol correspondant ;

B^- " le thiophénate ;

C " une forme "basique" en équilibre avec A^+ ;

Les constantes d'équilibre relatives aux systèmes

sel quaternaire-base C
thiophénol-thiophénate

seront désignées par K_B et K_T.

Les constantes de vitesse des réactions seront désignées par :

k_{ap} constante de vitesse expérimentale à pH donné ;

k_o constante de vitesse de la réaction d'ouverture du cycle thiazolique ;

k_c^1 constante de vitesse de la réaction de cyclisation du thiophénol ;

k_c^2 constante de vitesse de la réaction de cyclisation du thiophénate ;

La constante d'équilibre apparente de la transformation

sel quaternaire - thiophénate

et la constante d'équilibre de la transformation

sel quaternaire - thiophénol

seront désignées par K_{ap} et K_A.

A - OUVERTURE DE L'HETEROCYCLE -

Quel que soit le mécanisme qui permet de passer de l'ion ammonium quaternaire A^+ au thiophénate B^-, à un pH constant, l'évolution de la concentration en A^+ en fonction du temps permet de déterminer l'ordre de la réaction par rapport au sel quaternaire. Les spectres des formes limites étant très différents, la variation des spectres d'une solution de pH donné, en fonction du temps, permet de suivre l'évolution de la concentration de chacune des espèces en présence.

Pour les pH où la réaction est très rapide, nous avons noté les densités optiques à deux longueurs d'onde différentes, en fonction du temps. Pour les autres pH, nous avons tracé le spectre complet, l'enregistrement étant déclenché à des instants donnés. Connaissant la vitesse de déplacement li-

néaire du chariot porte-stylet, nous avons, si nécessaire, corrigé le temps initial, de la durée de l'enregistrement jusqu'à la longueur d'onde choisie pour les mesures de densités optiques.

D'autre part, connaissant le spectre du produit final, le thiophénate, nous avons appliqué une méthode d'extrapolation au temps 0, décrite par VAN SENDEN (52) et qui permet de calculer la densité optique du spectre de départ, afin de déterminer s'il n'intervient pas de transformation préliminaire du sel quaternaire.

Extrapolation des spectres au temps 0 - Calcul du spectre initial.

Principe.

Si la réaction est monomoléculaire du type $A \longrightarrow B$, la loi de variation des concentrations en fonction du temps est une loi du type :

$$\text{Log} \frac{|A_\infty| - |A|}{|A_\infty| - |A_0|} = k \cdot t$$

Si D_0, D et D_∞ sont les densités optiques des spectres, correspondant aux concentrations $|A_0|$, $|A|$ et $|A_\infty|$, aux instants 0, t et ∞, la loi de LAMBERT-BEER permet d'exprimer le rapport des concentrations en fonction des densités optiques, soit :

$$\frac{D_\infty - D}{D_\infty - D_0} = \frac{|A_\infty| - |A|}{|A_\infty| - |A_0|}$$

La loi cinétique se ramène alors à l'équation :

$$\boxed{\text{Log}(D_\infty - D) = \text{Log}(D_\infty - D_0) + k \cdot t}$$

La courbe $\log(D_\infty - D) = f(t)$ est alors une droite, dont l'ordonnée à l'origine est la quantité $\log(D_\infty - D_0)$ et dont la pente représente la constante de vitesse apparente de la réaction, à un facteur de multiplication près, au pH considéré.

Appliquée à différentes longueurs d'onde, cette courbe permet d'évaluer le spectre au temps 0, s'il est inconnu, ou de vérifier qu'il s'agit d'un spectre connu.

Application.

Nous avons appliqué ce calcul à deux longueurs d'onde assez voisines, mais qui représentaient les plus grands écarts pour les quantités $D_\infty - D$ et qui, en outre, proches du maximum d'absorption de la forme thiophénate, permettaient d'éviter les erreurs dues à une trop brusque variation de la pente des spectres.

Les courbes ci-jointes (fig. 11 à 14) rassemblent les résultats obtenus pour chacun des sels étudiés, à différentes longueurs d'onde ; les valeurs expérimentales de k_{ap} qui en sont déduites seront reportées plus loin.

Nous avons pu mettre ainsi en évidence qu'à pH suffisamment élevé, le spectre du sel quaternaire au temps 0 n'était plus le même que celui obtenu en milieu acide ou dans l'eau. On remarque d'autre part que ces spectres varient avec le pH.

Réaction d'ouverture : perchlorate de diméthyl-2-3 benzothiazolium.

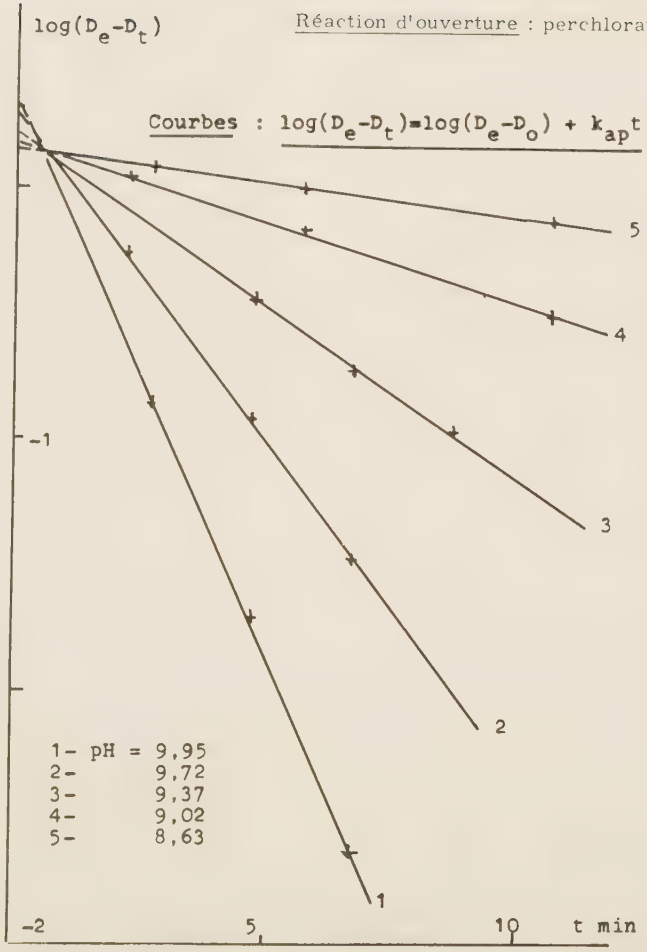


Figure 11 - λ = 275 mμ

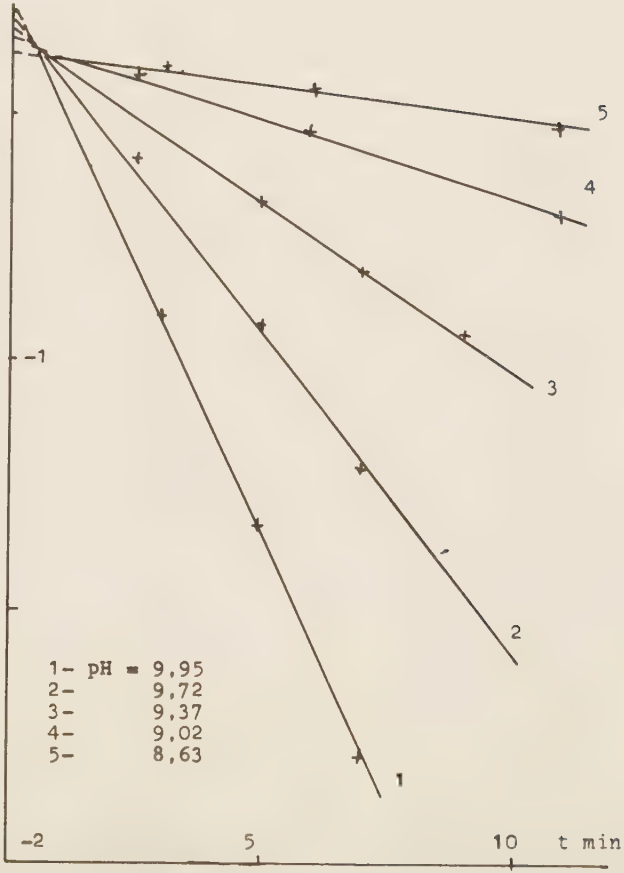


Figure 12 - λ = 265 mμ

Figure 13 - Réaction d'ouverture : perchlorate de méthyl-3 benzothiazolium.

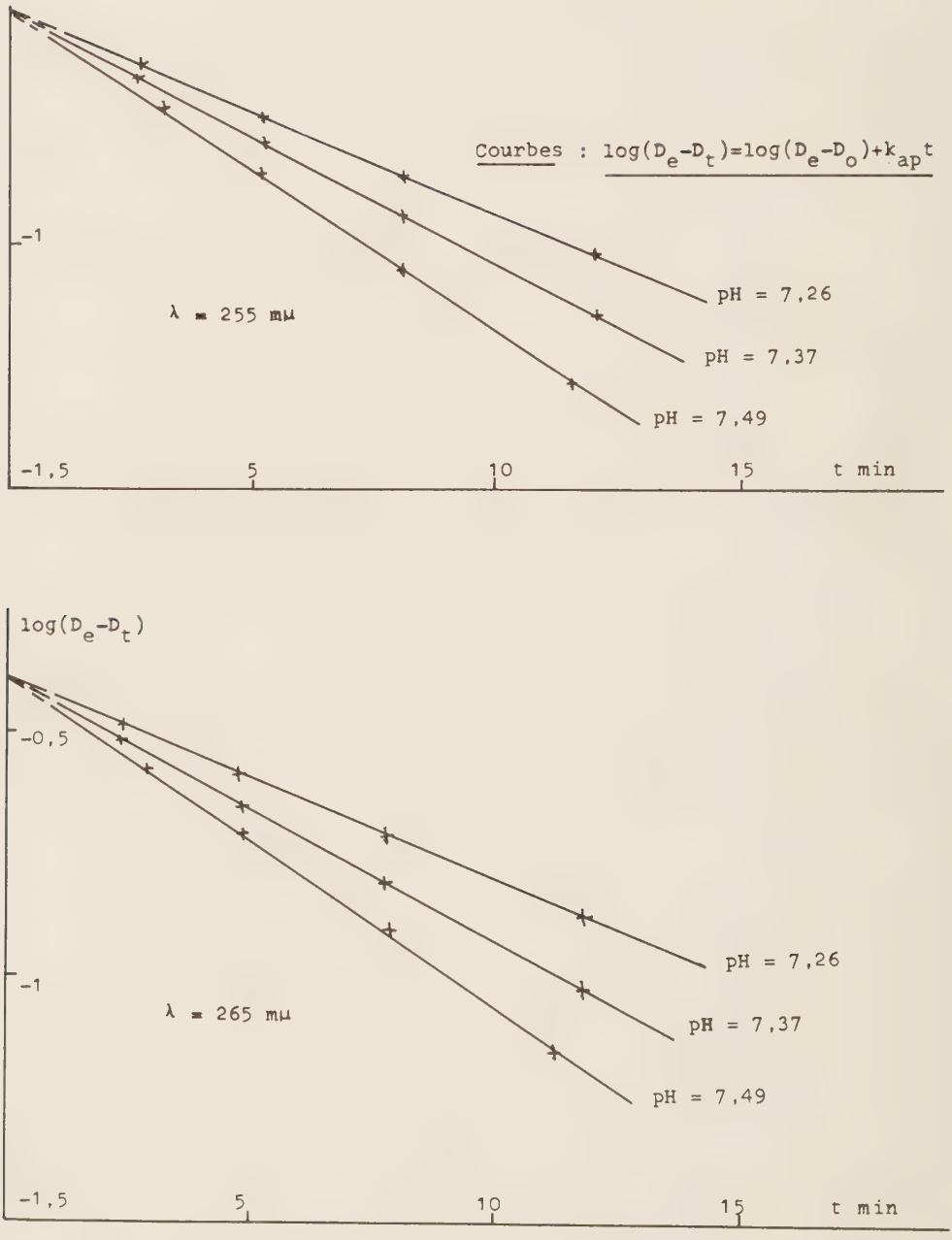


Figure 14 - Réaction d'ouverture : perchlorate de méthyl-3 benzothiazolium.

Signification du spectre initial.

Nous avons attribué les différences observées entre le spectre de l'ion benzothiazolium dans l'acide ou dans l'eau et les spectres extrapolés au temps 0 en milieu basique à l'apparition d'un équilibre caractéristique du sel quaternaire avec une forme basique différente du produit d'ouverture et sur laquelle nous ne ferons pour le moment aucune hypothèse de structure. Les valeurs de D_o en fonction du pH montrent qu'il y a variation du spectre initial et apparition d'un nouveau composé, mais les différences sont trop faibles pour que l'on puisse calculer sans grande incertitude le spectre de la forme inconnue.

D'autre part, le fait que les spectres passent par un point isobestique, malgré la présence d'un troisième constituant dans le milieu, confirme l'hypothèse d'un équilibre entre le sel quaternaire et ce composé. En effet, si on désigne par C cette base en équilibre avec A^+, les concentrations des deux corps sont telles que :

$$(A^+)/(C) = 1/\alpha = Cte$$

constante qui doit dépendre du pH de la solution.

Compte tenu de la présence de C, les densités optiques sont reliées aux concentrations par les équations :

$$D_\infty = \varepsilon_B |B_\infty| = \varepsilon_B c_o$$
$$D = \varepsilon_B |B| + \varepsilon_A |A| + \varepsilon_C |C|$$
$$D_o = \varepsilon_A |A_o| + \varepsilon_C |C_o|$$

et, étant donné les relations entre A et C, et entre les concentrations aux différents instants et la concentration initiale, il est possible de définir un nouveau coefficient d'extinction moléculaire, ε'_A, qui dépend de la constante α déjà définie et des coefficients d'extinction moléculaires ε_A et ε_C relatifs aux composés A et C :

$$\varepsilon'_A = \frac{\varepsilon_A + \alpha \varepsilon_C}{1 + \alpha}$$

Le système se ramène à un système à deux constituants dont les coefficients d'extinction moléculaires sont ε_B et ε'_A, et les concentrations c_o et $(A'_o) = (1 + \alpha)c_o$.

Il y a donc conservation des points isobestiques et ceux-ci varieront peu avec le pH, si le coefficient ε_C est faible à la longueur d'onde considérée.

Calcul de la constante de vitesse vraie - Mécanisme de la réaction.

La courbe de variation de la constante de vitesse apparente avec la concentration en ions OH^- ou plutôt la courbe $\log(k_{ap}) = f(pH)$ n'est pas une droite de pente 1, sauf pour une petite partie de la courbe relative à l'ion méthyl-3 benzothiazolium (fig. 15). La réaction ne se limite pas au schéma :

$$\text{ion quaternaire} + OH^- \longrightarrow \text{thiophénate} + H^+$$

ce qui est conforme au résultat obtenu par extrapolation des spectres au temps 0, faisant apparaître un troisième composé.

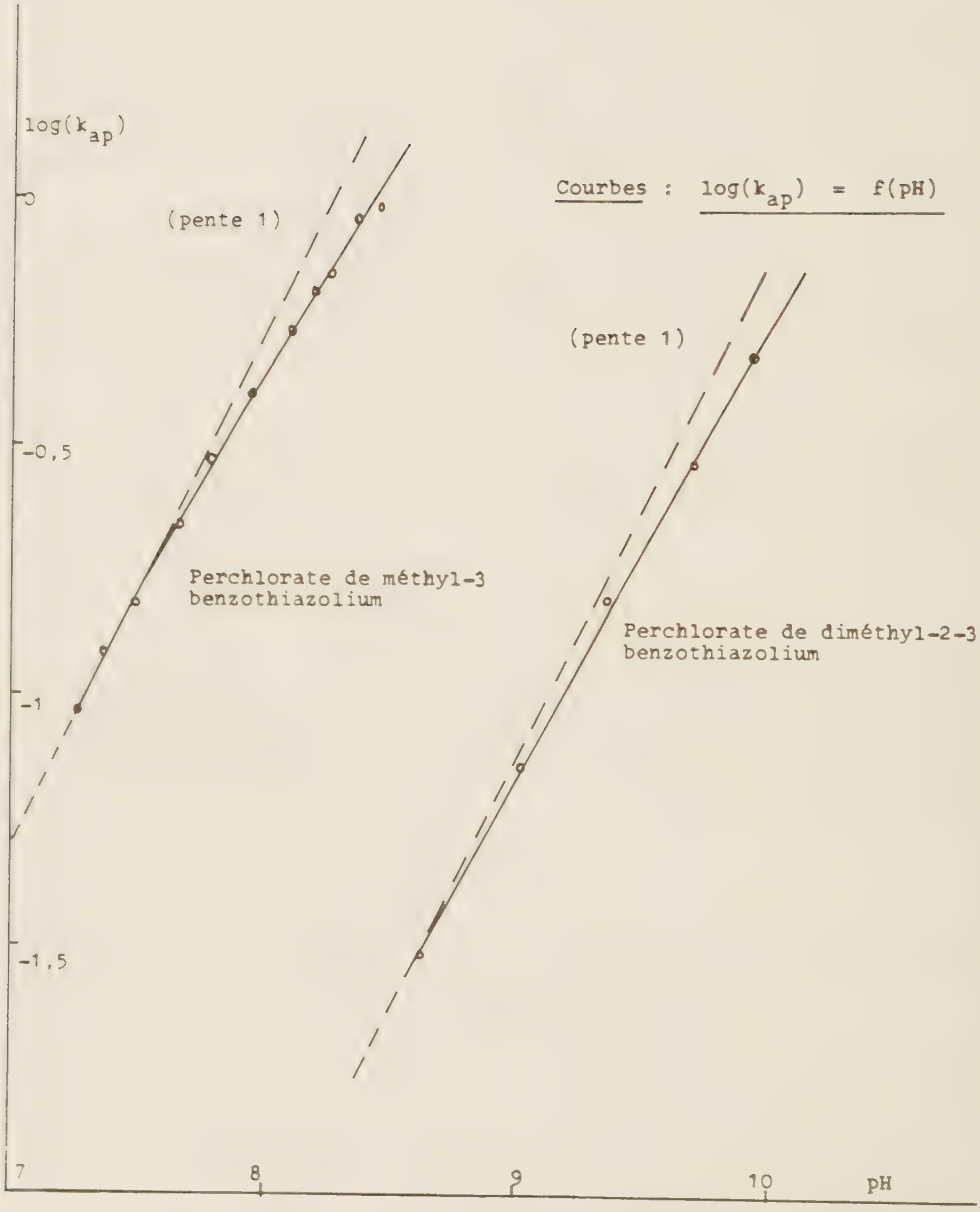


Figure 15 - Réaction d'ouverture : vérification de la loi cinétique. Calcul des constantes de vitesse vraies.

Calcul de la loi cinétique.

Si K_B désigne la constante d'équilibre relative à la transformation ion quaternaire - base C, et k_o la constante de vitesse vraie de la réaction d'ouverture de l'ion benzothiazolium

$$A^+ + OH^- \longrightarrow B^- + H^+$$

la vitesse d'apparition de B^- est :

$$\frac{d(B)}{dt} = k_o(OH^-)\,|A|$$

avec :

$$|A| + |B| + |C| = c_o$$

$$\frac{|C|}{|A|} \cdot \frac{1}{(OH^-)\,(\gamma_{A^+})} = K_B$$

soit :

$$\frac{d(B)}{dt} = \frac{(OH^-)}{1 + K_B(\gamma_{A^+})\,(OH^-)}\,[c_o - |B|]$$

c'est-à-dire

$$\mathrm{Log}\left(\frac{c_o - |B|}{c_o}\right) = k_{ap} \cdot t$$

Nous supposons, en premier lieu, que le composé C n'intervient dans la transformation que par son existence en équilibre avec l'ion A^+ et non pas directement sur l'expression de la constante de vitesse avec une constante propre.

Suivant ces hypothèses, la constante de vitesse apparente sera une fonction de la concentration (OH^-) suivant

$$k_{ap} = \frac{k_o(OH^-)}{1 + K_B(\gamma_{A^+})\,(OH^-)}$$

soit :

$$\boxed{\frac{1}{k_{ap}} = \frac{1}{k_o} \cdot \frac{1}{(OH^-)} + \frac{K_B(\gamma_{A^+})}{k_o}}$$

La courbe de variation des constantes apparentes obtenues expérimentalement devrait donc satisfaire cette équation si le mécanisme proposé est convenable. La pente de la courbe

$$1/k_{ap} = f(1/(OH^-))$$

permet alors de calculer la constante vraie k_o de la réaction d'ouverture tandis que l'ordonnée à l'origine donne la constante K_B de l'équilibre sel quaternaire - base C.

Résultats.

Les tableaux suivants donnent les valeurs de k_{ap} et de $1/k_{ap}$, ainsi que la concentration (OH) correspondante. Les diverses solutions ayant été pré-

parées à force ionique constante $\mu = 0,01$ quel que soit le pH, la correction due à l'activité des ions A^+ qui apparaît dans le calcul des constantes est obtenue à partir de la formule de DEBYE-HÜCKEL

$$\log \gamma_{\pm} = -0,5 \sqrt{\mu} = -0,05$$

soit

$$\gamma_{\pm} = 0,89$$

- *perchlorate de diméthyl-2-3 benzothiazolium.*

pH	$(OH^-).10^5$	$\frac{1}{(OH^-)} \cdot 10^{-5}$	k_{ap}	$1/k_{ap}$	$\log k_{ap}$
9,95	8,9	0,112	0,470 min^{-1}	2,1	$\bar{1},670$
9,72	5,25	0,190	0,290 "	3,45	$\bar{1},460$
9,37	2,35	0,425	0,150 "	6,7	$\bar{1},190$
9,02	1,05	0,950	0,071 "	14,1	$\bar{2},855$
8,63	0,43	2,3	0,030 "	33,3	$\bar{2},480$

La relation est bien vérifiée et la courbe $1/k_{ap}$ est une droite en fonction de $(1/OH^-)$; il y a toutefois une légère déviation pour les pH < 9, lorsque le terme $K_B(OH^-)$ devient négligeable devant 1 (fig. 16).

pente de la droite 14.10^{-5} (mol/l)min.

ordonnée à l'origine 0,7 min.

- *perchlorate de méthyl-3 benzothiazolium.*

la courbe se sépare en deux parties (fig. 17) :

- une droite qui permet de vérifier la relation établie, pour les pH > 7,8 ;

- une portion de courbe qui tend vers la droite $k_{ap} = k_o(OH^-)$ et qui correspond à la limite de la relation établie, lorsque la quantité $K_B(OH^-)$ devient négligeable.

pH	$(OH^-).10^6$	$\frac{1}{(OH^-)} \cdot 10^{-6}$	k_{ap}	$1/k_{ap}$	$\log k_{ap}$
8,46	2,90	0,345	0,960 min^{-1}	1,04	$\bar{1},980$
8,37	2,35	0,425	0,890 "	1,125	$\bar{1},950$
8,26	1,82	0,550	0,690 "	1,450	$\bar{1},840$
8,20	1,58	0,630	0,640 "	1,565	$\bar{1},805$
8,10	1,26	0,790	0,540 "	1,850	$\bar{1},730$
7,95	0,89	1,12	0,400 "	2,50	$\bar{1},600$
7,78	0,60	1,67	0,295 "	3,40	$\bar{1},470$
7,65	0,45	2,20	0,220 "	4,55	$\bar{1},340$
7,48	0,30	3,33	0,153 "	6,60	$\bar{1},180$
7,37	0,23	4,35	0,120 "	8,35	$\bar{1},080$
7,26	0,18	5,5	0,093 "	10,8	$\bar{2},970$

Réaction d'ouverture : vérification de la loi cinétique.

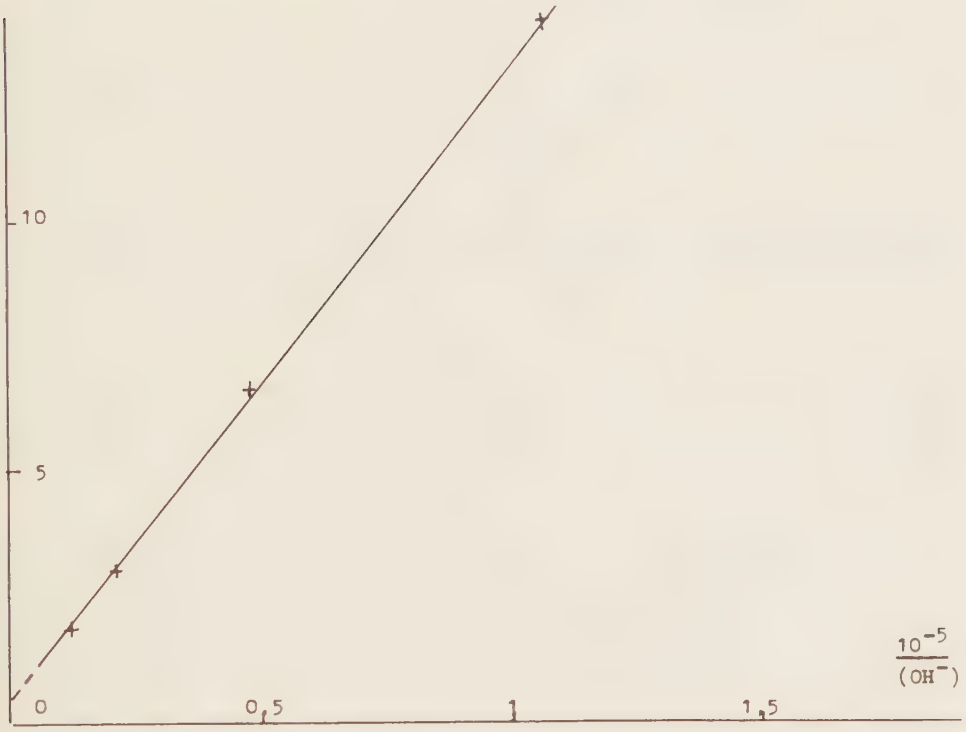


Figure 16 - Perchlorate de diméthyl-2-3 benzothiazolium.

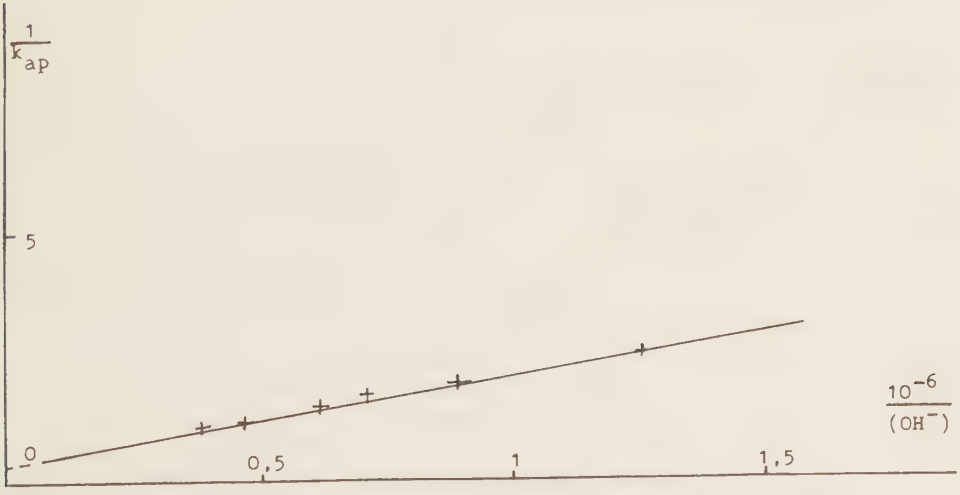


Figure 17 - Perchlorate de méthyl-3 benzothiazolium.

pente de la droite	$1,92.10^{-6}$ (mol/l)min.
ordonnée à l'origine	0,350 min.

Calcul des constantes de vitesse et d'équilibre.

La constante de vitesse vraie de la réaction d'ouverture des hétérocycles est calculée à partir de la pente de la droite obtenue :

$$1/k_o = p$$

La constante d'équilibre entre le sel quaternaire et la base C est calculée à partir de l'ordonnée à l'origine a :

$$K_B = a \frac{k_o}{(\gamma_{A^+})}$$

Les erreurs sur la pente sont évaluées graphiquement à partir des erreurs calculées sur les différentes valeurs de k_{ap} tandis que les erreurs sur la constante d'équilibre proviennent d'une part de l'erreur calculée sur k_o, d'autre part des erreurs graphiques.

ion diméthyl-2-3 benzothiazolium	ion méthyl-3 benzothiazolium
$k_o = (7,15 \pm 0,15).10^3$ $(mol/l)^{-1}$ min^{-1}	$k_o = (5,20 \pm 0,15).10^5$ $(mol/l)^{-1}$ min^{-1}

Les constantes K_B se rapportent à un équilibre du type

$$A^+ + OH^- \rightleftharpoons C$$

Si on définit l'équilibre A-C par l'équation

$$A^+ \rightleftharpoons C + H^+$$

on peut calculer la constante K'_B à partir de K_B, soit :

$$K'_B = 10^{-14} K_B$$

ion diméthyl-2-3 benzothiazolium	ion méthyl-3 benzothiazolium
$K_B = (5,6 \pm 0,5).10^3$ $(mol/l)^{-1}$	$K_B = (2,05 \pm 0,15).10^5$ $(mol/l)^{-1}$
$K'_B = (5,6 \pm 0,5).10^{-11}$ $(mol/l)^{-1}$	$K'_B = (2,05 \pm 0,15).10^{-9}$ $(mol/l)^{-1}$
$pK'_B = 10,30 \pm 0,04$	$pK'_B = 8,3 \pm 0,03$

Les constantes de vitesse apparentes s'expriment alors pour chacun des sels, en fonction de la concentration (OH^-), par les relations :

ion diméthyl-2-3 benzothiazolium.

$$k_{ap} = \frac{7,1.10^3\ (OH^-)}{1 + 5,6.10^3\ (OH^-)\ (\gamma_{A^+})}\ (\text{minutes})^{-1}$$

ion méthyl-3 benzothiazolium.

$$k_{ap} = \frac{5,2.10^5\ (OH^-)}{1 + 2,05.10^5\ (OH^-)\ (\gamma_{A^+})}\ (\text{minutes})^{-1}$$

Dans le cas de ces sels, la courbe $\log(k_{ap}) = f(pH)$ permet de recalculer la constante de vitesse k_o dans le domaine où cette courbe est une droite de pente 1 et où la quantité $K_B(OH^-)$ devient négligeable.

$$\log(k_{ap}) = \log(k_o) - 14 + pH$$

soit :

$$\underline{k_o = 5,05.10^5}$$

valeur en très bon accord avec la valeur déjà calculée ci-dessus.

B - CYCLISATION DES THIOPHENATES -

Les thiophénates de sodium redonnent en milieu acide les sels quaternaires correspondants, par fermeture du cycle. La réaction est complète dans le domaine de pH où les sels quaternaires sont stables (eau distillée, milieu acide).

L'o-(acétyl méthyl)aminothiophénate de sodium reste stable et ne redonne pas le sel quaternaire correspondant dans le domaine de pH où les solutions obtenues à partir de solutions-mères dans l'eau distillée conduisent à un équilibre. Le spectre reste celui du thiophénate et après quelques heures, on observe un abaissement du spectre dû à l'apparition de disulfure résultant de l'oxydation inévitable à la longue.

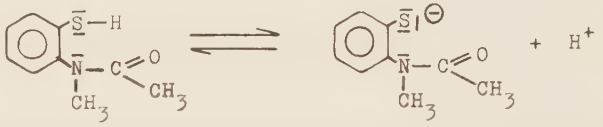
A pH < 7, le spectre obtenu, après dilution de la solution concentrée de thiophénate au pH étudié, est un spectre stable mais différent de celui du thiophénate observé précédemment. Ce spectre varie avec le pH de la solution et présente un maximum assez net vers 267,5 mμ. Après quelques heures, on observe un début de cyclisation. La cinétique en est toutefois trop lente pour être étudiée sans erreur due à l'apparition du produit d'oxydation.

A pH < 5,5, la cyclisation se fait avec une vitesse appréciable. Les réseaux de spectres passent par des points isobestiques variables avec le pH. D'autre part, on observe une discontinuité très nette entre le spectre du thiophénate pur et le spectre obtenu par extrapolation au temps 0.

Les spectres stables obtenus entre pH 5,5 et pH 7 forment avec le spectre du thiophénate pur un réseau à point isobestique à 246 mμ et caractérisent donc une transformation instantanée du thiophénate, dépendant de la concentration en ions (H^+). Les spectres extrapolés au temps 0 à pH < 5,5 se placent dans le réseau précédent et la réaction préliminaire du thiophénate est ainsi caractérisée par toute une série de spectres. Au-dessous de pH 4,5, le spectre extrapolé au temps 0 est constant et indépendant du pH. Ce spectre

est tout à fait semblable à ceux de l'o-amino et de l'o-méthylamino thiophénols en milieu acide et caractérise apparemment l'o-(acétyl méthyl)aminothiophénol (fig. 18).

La transformation instantanée ainsi observée sur le thiophénate en fonction du pH est la dissociation suivante

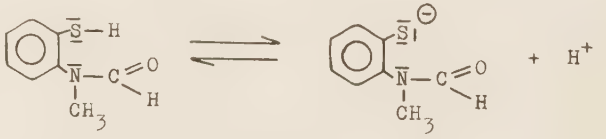


le thiophénol étant la forme stable en milieu acide, le thiophénate la forme stable en milieu basique.

Les réseaux de spectres obtenus expérimentalement sont tout à fait conformes à l'existence d'un tel équilibre, parallèlement à la réaction de cyclisation, puisqu'on obtient bien des points isobestiques variables avec le pH de la solution.

L'o-(formyl méthyl)aminothiophénate de sodium se cyclise partiellement en sel quaternaire, entre pH 6 et pH 7, et le spectre obtenu est le même que celui observé à partir des solutions-mères aqueuses, au même pH. A pH < 6, la cyclisation a lieu seule et donne le sel de benzothiazolium. On obtient également des réseaux de spectres à points isobestiques variables avec le pH, et il y a une grande discontinuité entre le réseau expérimental et le spectre du thiophénate pur. L'extrapolation au temps 0 conduit à une série de spectres variables suivant le pH de la solution, formant avec le spectre du thiophénate pur, un réseau à point isobestique à 247 mμ (fig. 19).

L'extrapolation au temps 0, entre pH 6 et pH 7, se fait à partir du spectre d'équilibre et on constate que les spectres obtenus se placent dans le réseau précédent. Au-dessous de pH 5,2, la cyclisation est quasi-instantanée et il n'est pas possible d'obtenir un spectre de 0 indépendant du pH et caractérisant le produit de transformation. Par analogie avec les sels I, cette transformation est attribuée également à l'équilibre :



Les courbes ci-jointes (fig. 20 à 26) $\log(D_e - D) = f(t)$ nous ont permis de calculer, à différentes longueurs d'onde, les quantités $D_e - D_o$ et k_{ap}, au pH considéré. Les valeurs de D_o ainsi obtenues, en fonction de la longueur d'onde, nous ont permis de tracer les réseaux de spectres t = 0 en fonction du pH. Le domaine de pH étudié étant assez étendu et les variations des quantités D_o assez grandes, ces réseaux permettent de calculer la constante de dissociation de chacun des aminothiophénols (fig. 18 et 19).

A partir de ces résultats expérimentaux, nous exposerons tout d'abord le calcul de la constante de dissociation K_T des aminothiophénols. Enfin les variations de la constante de vitesse apparente avec le pH permettent d'établir les processus possibles pour la fermeture du cycle, compte tenu de la présence d'un troisième composé.

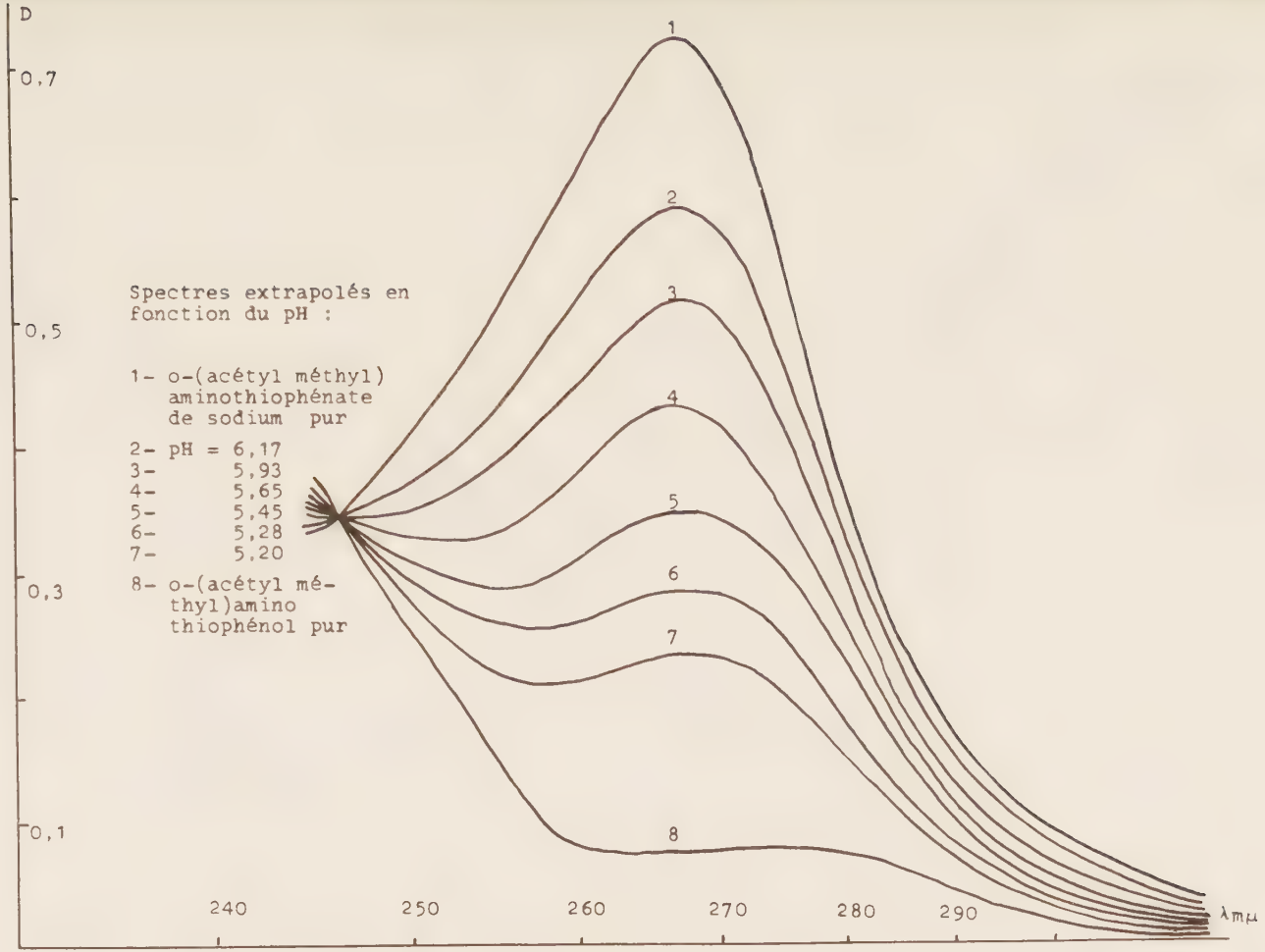


Figure 18 - o-(acétyl méthyl)aminothiophénol : calcul de la constante de dissociation.

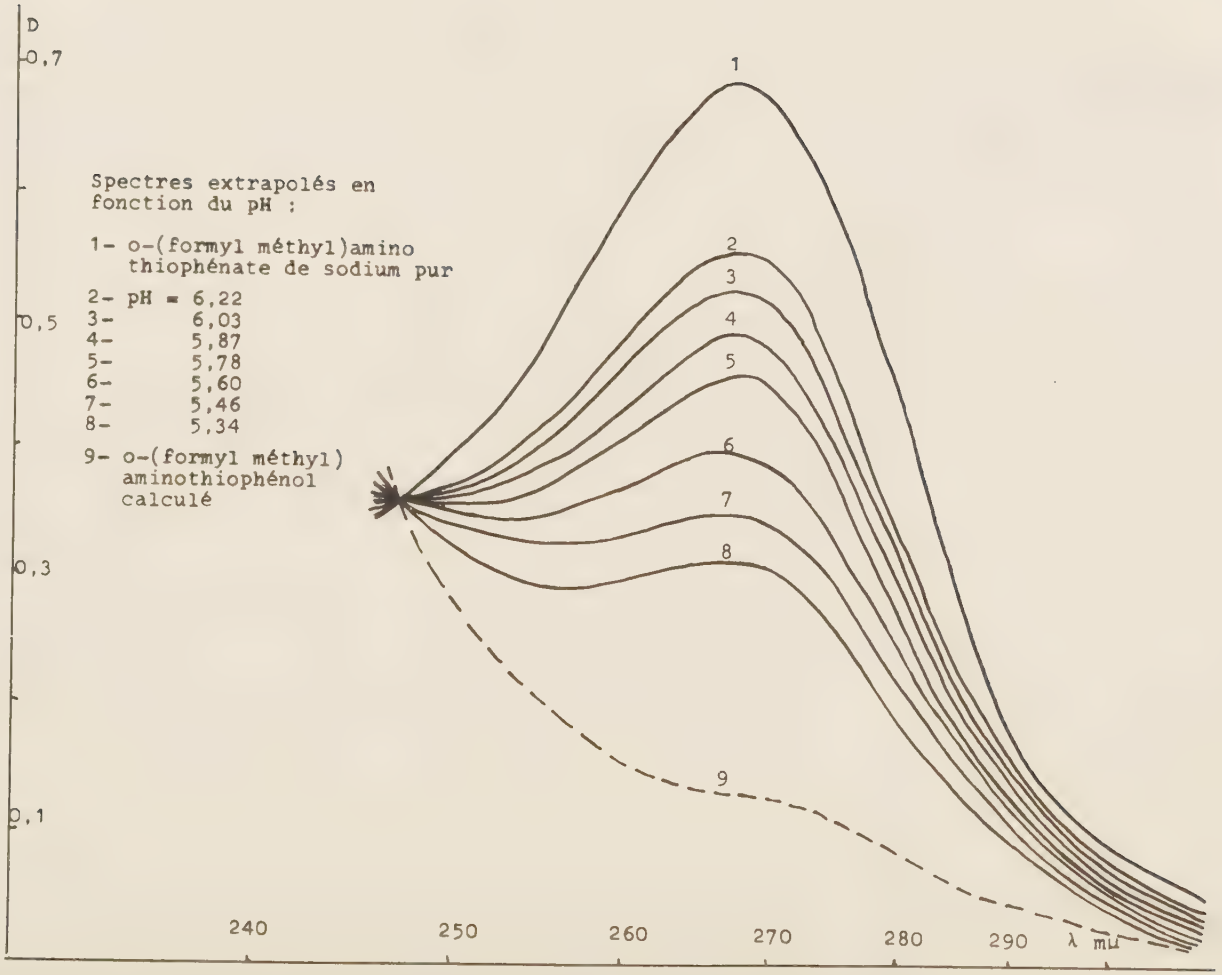


Figure 19 - o-(formyl méthyl)aminothiophénol : calcul de la constante de dissociation.

Réaction de cyclisation : o-(acétyl méthyl)aminothiophénate de sodium.

Courbes : $\log(D_e - D_t) = \log(D_e - D_o) + k_{ap}t$

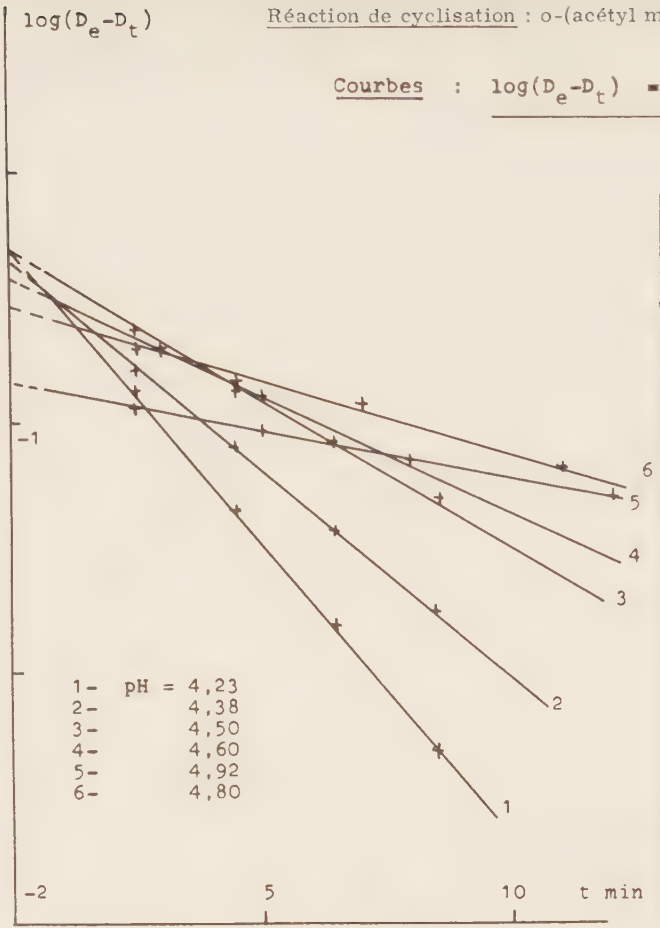


Figure 20 - λ = 265 mμ

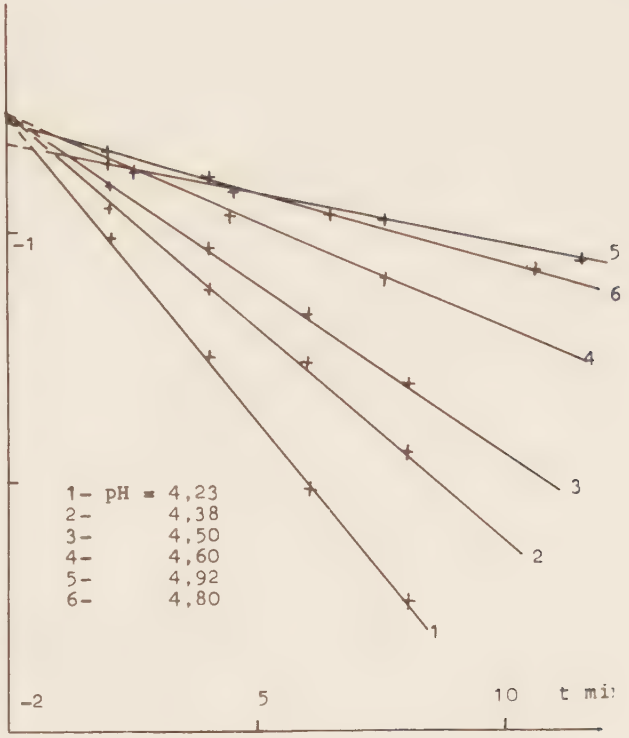


Figure 21 - λ = 294 mμ

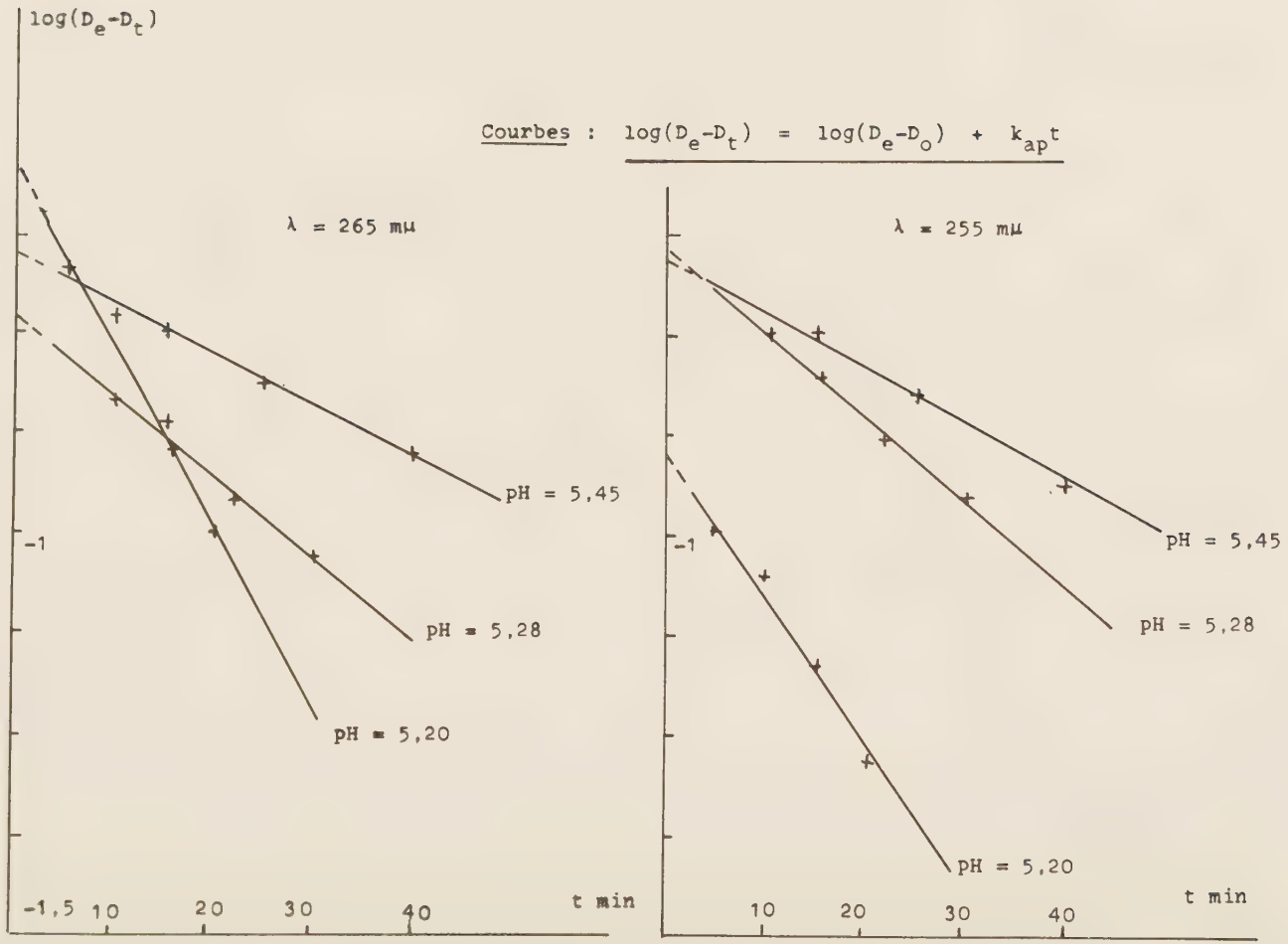


Figure 22 - Réaction de cyclisation : o-(acétyl méthyl)aminothiophénate de sodium.

Réaction de cyclisation : o-(formyl méthyl)aminothiophénate de sodium.

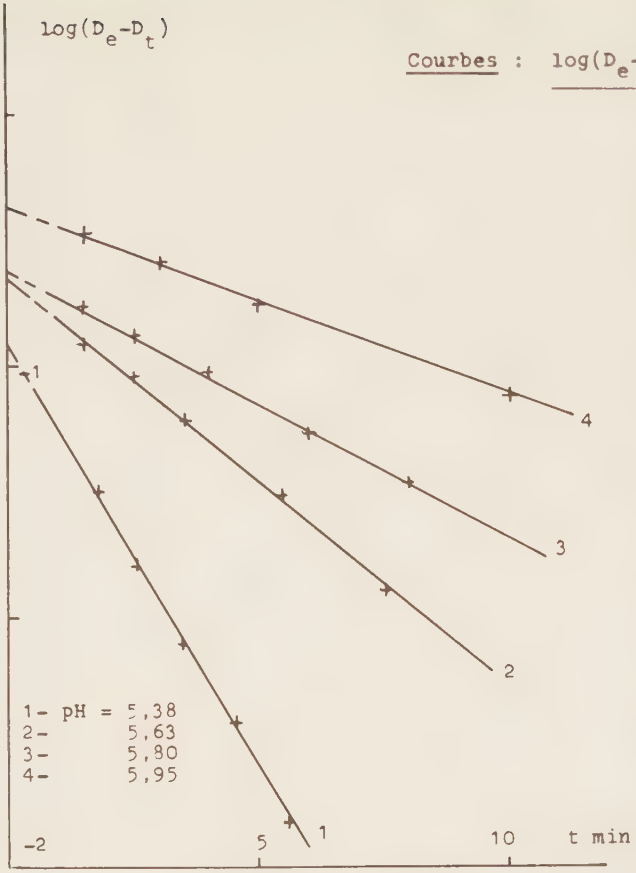


Figure 23 - λ = 255 mμ

Courbes : $\log(D_e-D_t) = \log(D_e-D_o) + k_{ap}t$

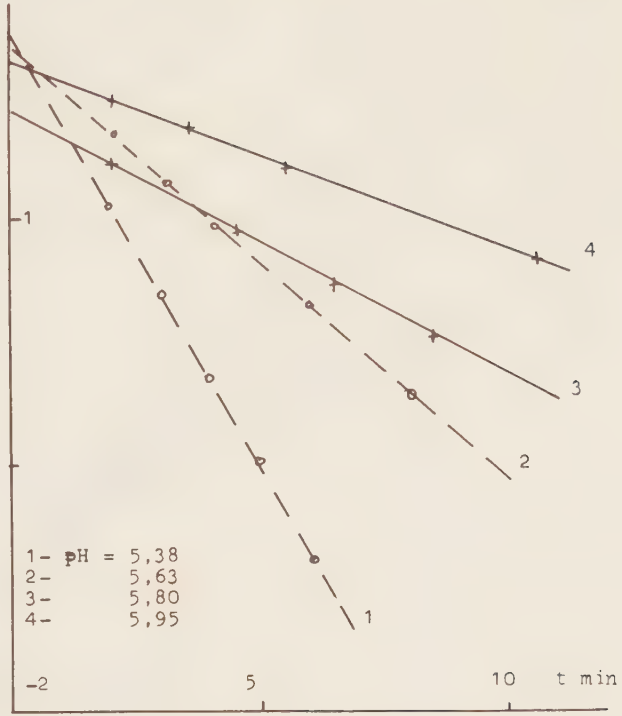


Figure 24 - λ = 267 mμ
λ = 245 mμ

Réaction de cyclisation : o-(formyl méthyl)aminothiophénate de sodium.

Courbes : $\log(D_e - D_t) = \log(D_e - D_o) + k_{ap}t$

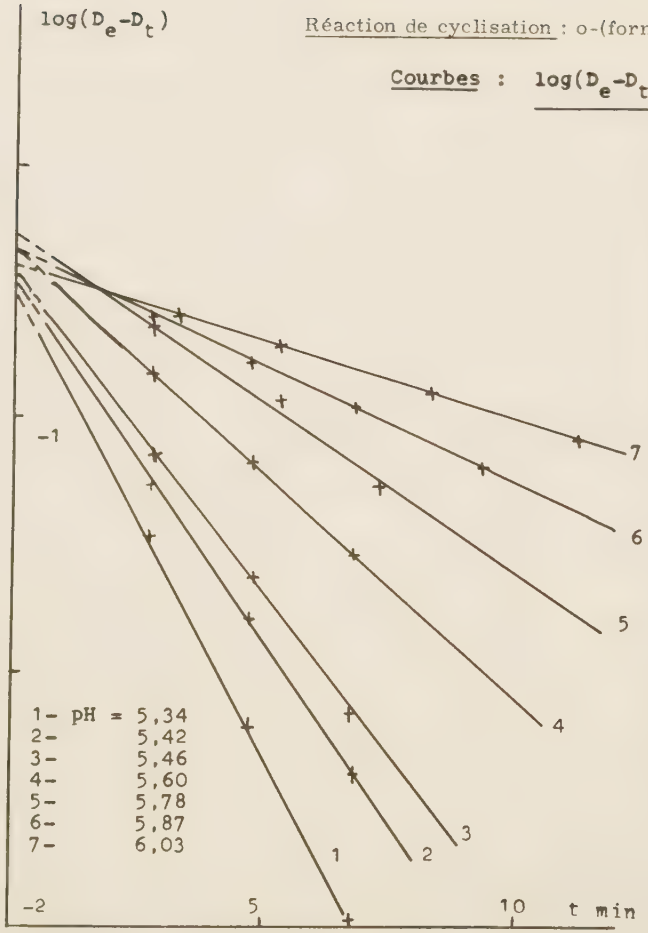


Figure 25 - λ = 253,5 mμ

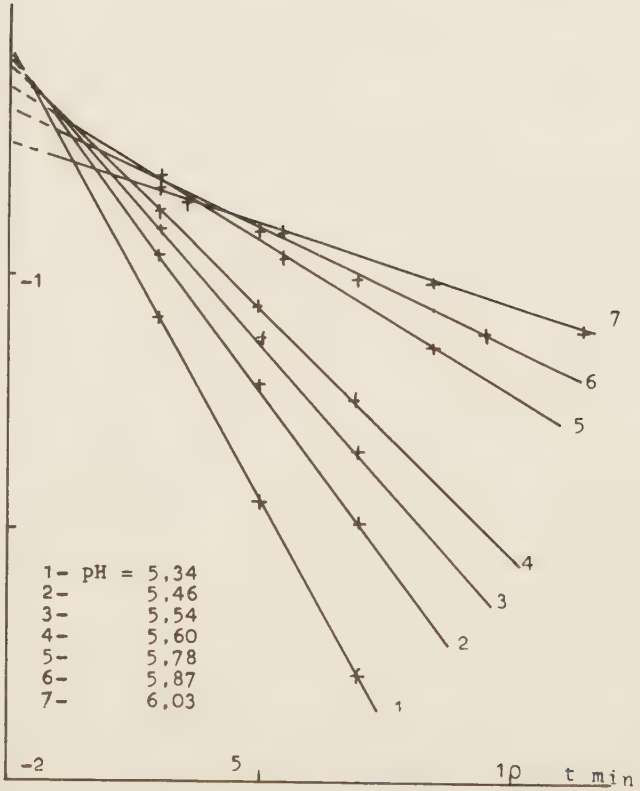


Figure 26 - λ = 244 mμ

Calcul des constantes de dissociation des aminothiophénols.

A pH_i, le mélange du thiophénol BH et de son anion B^- est caractérisé par sa densité optique $(D_i)_o$.

La constante de dissociation de BH est donnée par la relation :

$$K_T = \frac{|B|_i}{|BH|_i} \cdot (H^+)_i \ (\gamma_{B^-})$$

Si D_B et D_{BH} sont les densités optiques des formes B et BH pures à la longueur d'onde considérée, le rapport des concentrations de chacune des espèces en équilibre peut être calculé en appliquant la loi de LAMBERT-BEER à ces différentes solutions :

$$\frac{D_B - (D_i)_o}{(D_i)_o - D_{BH}} = \frac{|BH|_i}{|B|_i}$$

soit :

$$\boxed{K_T = \frac{(D_i)_o - D_{BH}}{D_B - (D_i)_o} \cdot (H^+) \cdot (\gamma_{B^-})}$$

Cette équation permet de calculer K_T et éventuellement D_{BH} si le spectre de la forme BH est inconnu comme pour l'o-(formyl méthyl)aminothiophénol.

Il est possible d'établir plusieurs réseaux de courbes à partir des écarts expérimentaux $D_B - (D_i)_o$ et $(D_i)_o - D_{BH}$, en fonction de la concentration (H^+) ou de son inverse, et ainsi que le principe en a été développé par MARONI et CALMON (53), il est possible d'éliminer les erreurs dues aux valeurs trop faibles ou trop élevées de (H^+).

Pour différentes longueurs d'onde, les valeurs expérimentales de $D_B - (D_i)_o$ et de $(D_i)_o - D_{BH}$ obtenues en fonction du pH permettent de tracer les faisceaux de droites correspondant aux équations suivantes :

$$(D_i)_o = D_{BH} + K_T \cdot \frac{D_B - (D_i)_o}{(\gamma_{B^-})\ (H^+)} \qquad (I)$$

$$\frac{1}{D_B - (D_i)_o} = \frac{K_T}{(D_B - D_{BH})} \cdot \frac{1}{(\gamma_{B^-})\ (H^+)} + \frac{1}{(D_B - D_{BH})} \qquad (II)$$

$$\frac{1}{(D_i)_o - D_{BH}} = \frac{1}{K_T(D_B - D_{BH})} \cdot (\gamma_{B^-})\ (H^+) + \frac{1}{(D_B - D_{BH})} \qquad (III)$$

et

$$\log \frac{D_B - (D_i)_o}{(D_i)_o - D_{BH}} = pK_T - pH + \log(\gamma_{B^-}) \qquad (IV)$$

Les résultats sont rassemblés dans les courbes 27 à 33, pour chacun des aminothiophénols. Les erreurs sur chaque détermination du pK_T ont été calculées en tenant compte des indéterminations sur les différentes valeurs des densités optiques mesurées. La valeur moyenne est calculée par la méthode de composition quadratique.

Dans le cas de l'o-(formyl méthyl)aminothiophénol, seules les quantités $D_B - (D_i)_o$ et $(D_i)_o$ sont accessibles expérimentalement. Les deux premières

Courbes (I)

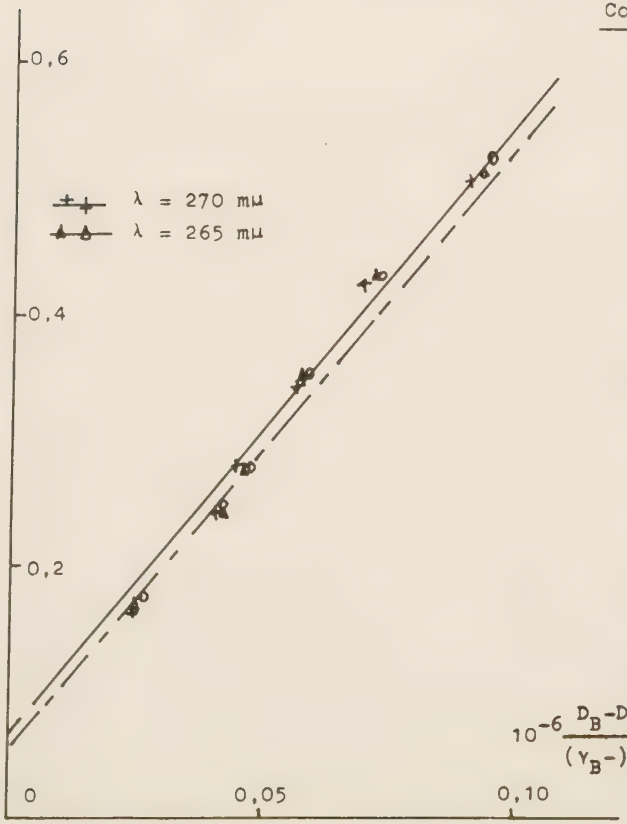


Figure 27 - o-(acétyl méthyl)aminothiophénol.

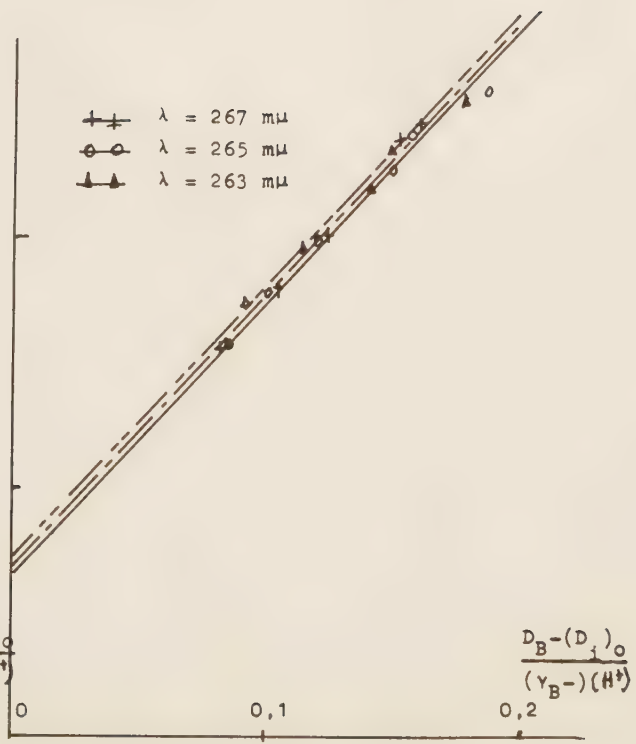


Figure 28 - o-(formyl méthyl)aminothiophénol.

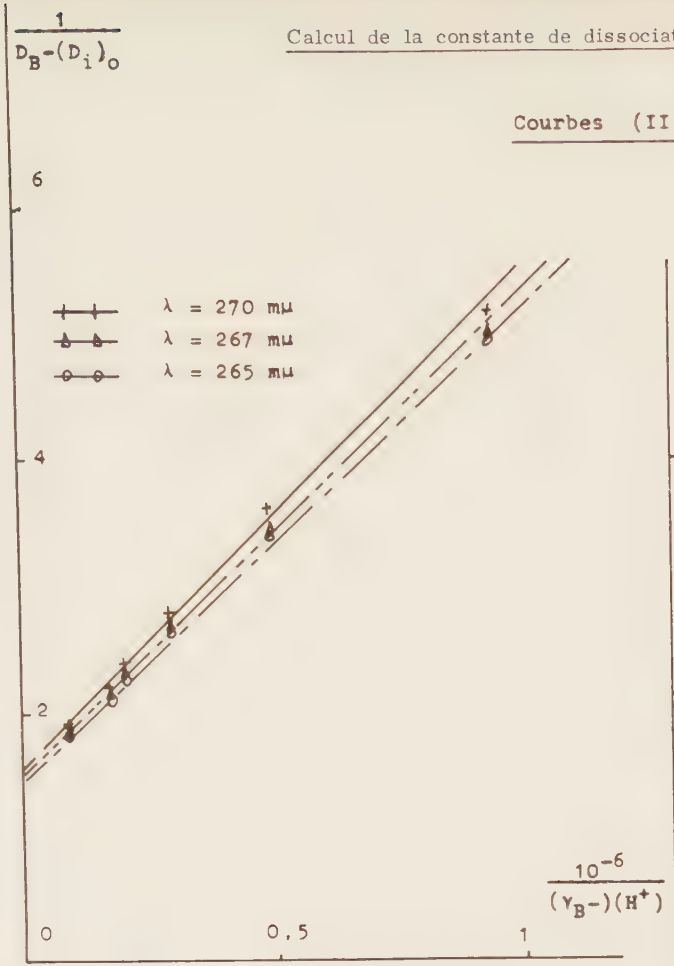


Figure 29 - o-(acétyl méthyl)aminothiophénol.

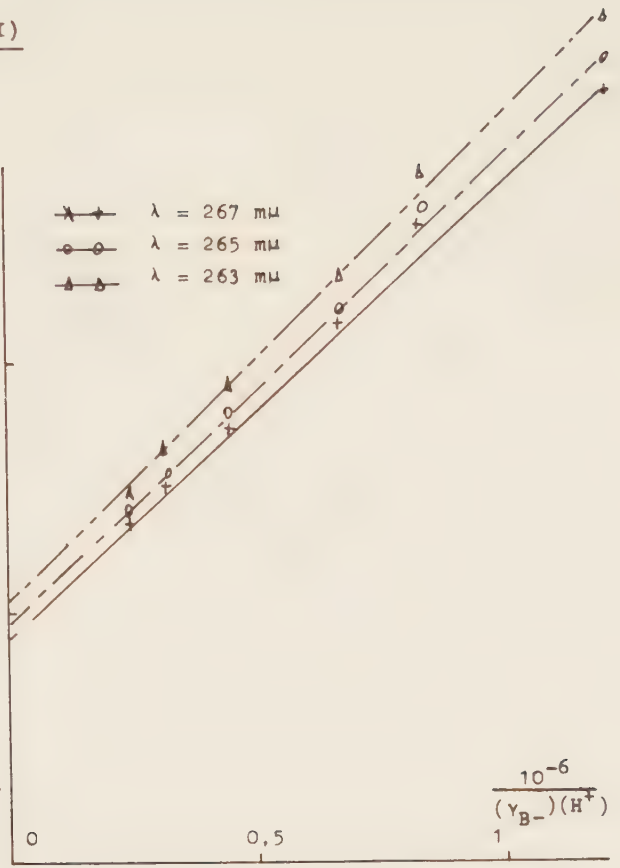


Figure 30 - o-(formyl méthyl)aminothiophénol.

Courbes (III)

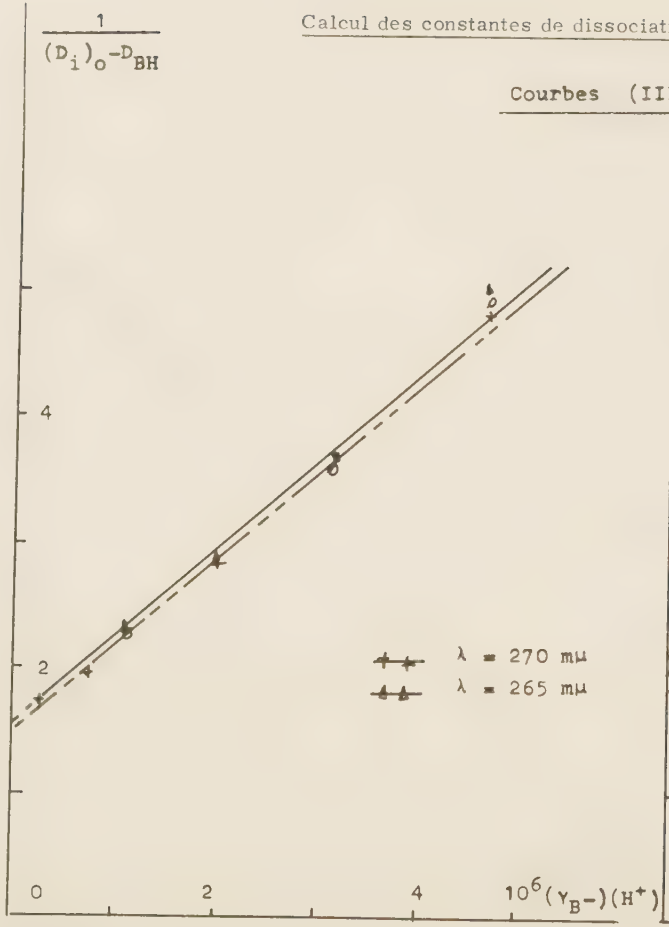


Figure 31 - o-(acétyl méthyl)aminothiophénol.

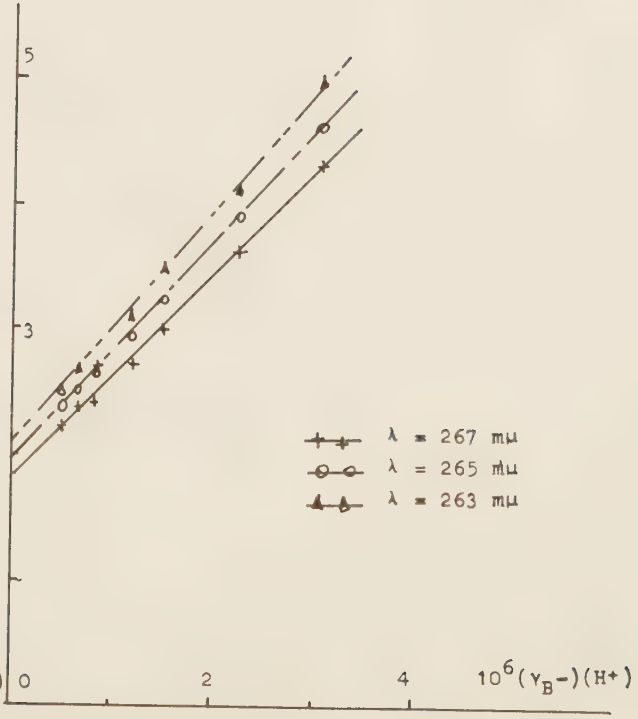


Figure 32 - o-(formyl méthyl)aminothiophénol.

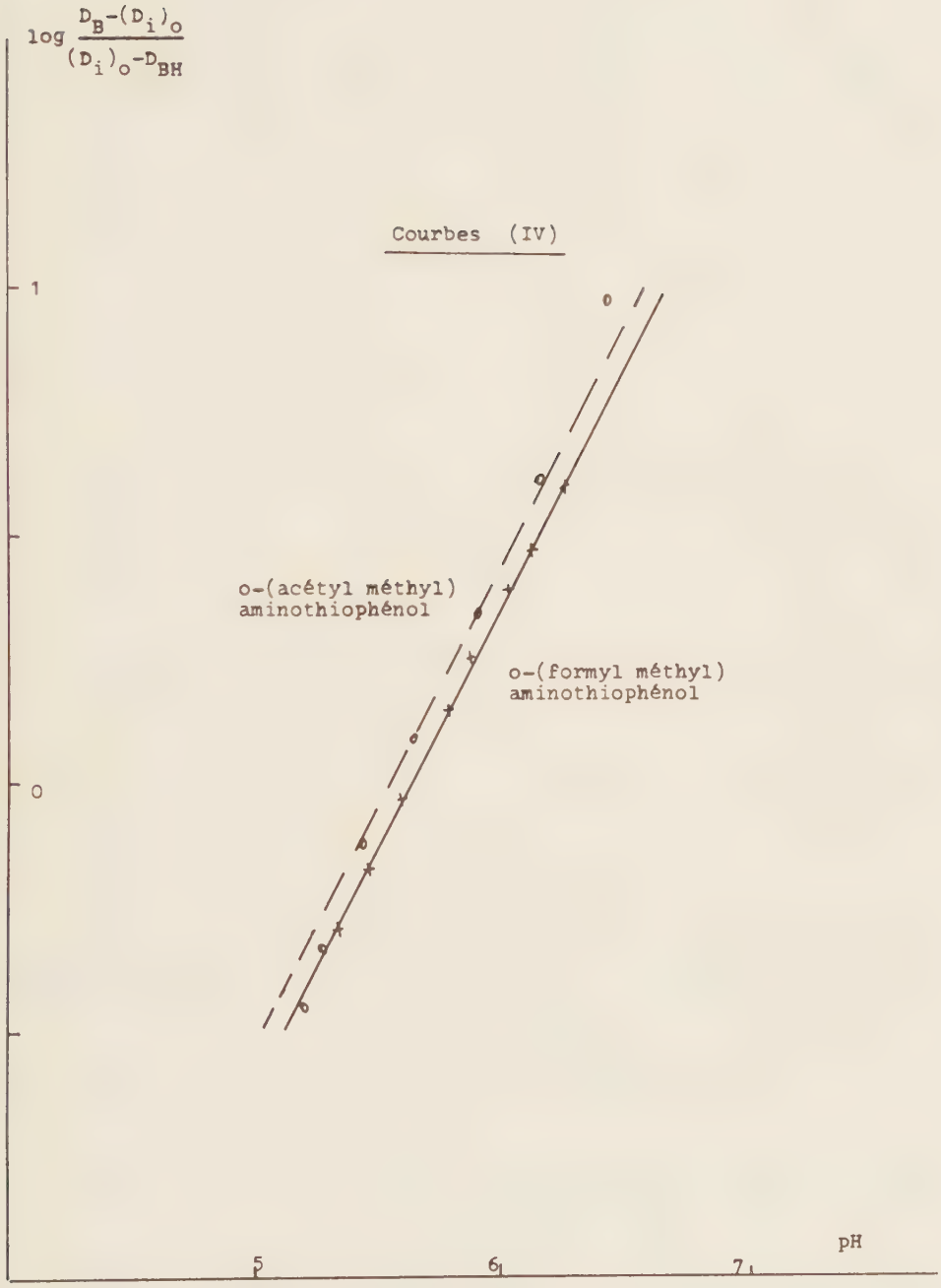


Figure 33 - Calcul de la constante de dissociation des aminothiophénols.

séries de courbes permettent de calculer les valeurs inconnues de D_{BH}. Les deux dernières séries de courbes ont alors été vérifiées, en prenant pour D_{BH} la valeur moyenne des valeurs calculées.

Les écarts ont été mesurés à des longueurs d'onde voisines, mais qui donnaient la meilleure précision. Les différentes valeurs de K_T, suivant les faisceaux de droites tracés, sont résumées dans les tableaux suivants :

o-(acétyl méthyl)aminothiophénol.

n° courbe	méthode utilisée	K_T
27	(I)	$(2,45 \pm 0,10)10^{-6}$ mol/l
29	(II)	$(2,55 \pm 0,15)10^{-6}$ mol/l
31	(III)	$(2,35 \pm 0,05)10^{-6}$ mol/l
33	(IV)	$(2,5 \pm 0,05)10^{-6}$ mol/l

o-(formyl méthyl)aminothiophénol.

n° courbe	méthode utilisée	K_T
28	(I)	$(2,2 \pm 0,05)10^{-6}$ mol/l
30	(II)	$(2,14 \pm 0,04)10^{-6}$ mol/l
32	(III)	$(2,15 \pm 0,03)10^{-6}$ mol/l
33	(IV)	$(2,10 \pm 0,05)10^{-6}$ mol/l

Les valeurs calculées sont très voisines pour les deux acides puisqu'ils ne diffèrent que par un groupe CH_3.

$K_T = (2,50 \pm 0,05)10^{-6}$ mol/l pour l'o-(acétyl méthyl)aminothiophénol

$K_T = (2,15 \pm 0,05)10^{-6}$ mol/l pour l'o-(formyl méthyl)aminothiophénol

Calcul des constantes de vitesse vraies de la cyclisation.

Les droites $\log(D_e - D) = f(t)$ montrent que la réaction est bien du premier ordre par rapport au sel quaternaire formé et permettent de calculer les constantes de vitesse apparentes à chaque pH.

Si la réaction de cyclisation est une réaction simple de la forme :

$$\text{thiophénate} + H^+ \longrightarrow \text{sel quaternaire} + OH^-$$

malgré la présence de thiophénol non dissocié, la constante de vitesse sera une fonction simple du pH, de la forme

$$k_{ap} = k(H^+) \qquad \text{ou} \qquad \log(k_{ap}) = -\,pH + Cte$$

En fait la courbe $\log(k_{ap}) = f(pH)$ se ramène à une droite de pente fractionnaire supérieure à 1.

D'autre part, la constante de vitesse apparente est d'autant plus grande que le pH est plus acide, donc que la réaction préalable entre le thiophénate et le thiophénol est plus déplacée vers le thiophénol.

Ces diverses constatations nous ont conduits à envisager une action directe du thiophénol sur la cyclisation et à considérer la réaction étudiée comme la superposition de deux réactions parallèles, l'une à partir du thiophénate, l'autre du thiophénol.

La vitesse d'apparition du sel quaternaire est calculée à partir des deux réactions :

$$BH + H^+ \longrightarrow A^+ + H_2O \qquad \text{de constante } k_c^1$$

$$B^- + H^+ \longrightarrow A^+ + BH^- \qquad \text{de constante } k_c^2$$

soit

$$\frac{d(A)}{dt} = k_c^1 \, |BH| \, (H^+) + k_c^2 \, |B| \, (H^+)$$

les concentrations des différentes espèces en présence étant reliées par les équations :

$$|A| + |B| + |BH| = c_o$$

$$\frac{|B|}{|BH|} (H^+) \, (\gamma_{B^-}) = K_T$$

La loi cinétique s'exprime alors par rapport au sel quaternaire, par la relation :

$$\text{Log} \frac{c_o - |A|}{c_o} = k_{ap} \, . \, t$$

avec

$$k_{ap} = \frac{k_c^1 (\gamma_{B^-}) \, (H^+) + k_c^2 \, K_T}{K_T + (\gamma_{B^-}) \, (H^+)}$$

La constante de dissociation K_T du thiophénol est connue indépendamment de la transformation ultérieure en ion ammonium quaternaire. A chaque pH, le rapport :

$$(H^+)/[K_T + (\gamma_{B^-}) \, (H^+)]$$

peut être calculé, et l'équation précédente se ramène à la relation simplifiée :

$$k'_{ap} = k_{ap} \left[\frac{K_T + (\gamma_{B^-}) \, (H^+)}{(H^+)} \right] = k_c^1 (\gamma_{B^-}) \, (H^+) + k_c^2$$

Dans une telle hypothèse, la courbe expérimentale obtenue à partir de cette relation doit être une droite dont les caractéristiques permettent d'atteindre les constantes de vitesse vraies de chacune des réactions mises en jeu.

Résultats.

Les tableaux ci-joints donnent les constantes de vitesse apparentes déduites des courbes $\log(D_e - D) = f(t)$, en fonction du pH, ainsi que les quantités

$$\frac{K_T + (\gamma_{B^-})\ (H^+)}{(H^+)} \qquad \text{et} \qquad k_{ap}\ \frac{K_T + (\gamma_{B^-})\ (H^+)}{(H^+)}$$

Dans le cas de l'o-(acétyl méthyl)aminothiophénol, nous avons vu qu'à pH < 4,5, il n'y avait pratiquement plus de thiophénate au départ. Le terme provenant de la cyclisation du thiophénol doit alors disparaître et la courbe de variation de k_{ap} est fonction de la concentration (H^+) seule. Dans ce domaine de pH, nous avons tracé la droite

$$\log(k_{ap}) = f(pH)$$

et vérifié ainsi la validité de notre hypothèse, ainsi que la constante de vitesse vraie du thiophénol.

- o-(méthyl acétyl)aminothiophénate de sodium.

pH > 4,5

pH	$(H^+).10^5$	$\gamma(H^+).10^5$	k_{ap} min^{-1}	$\frac{K_T + \gamma(H^+)}{(H^+)}$	k'_{ap} min^{-1}
4,57	2,7	2,4	0,110	0,98	0,108 ± 0,002
4,80	1,58	1,41	0,062	1,05	0,066 ± 0,002
4,92	1,2	1,07	0,047	1,1	0,052 ± 0,001
5,20	0,63	0,56	0,022	1,28	0,028 ± 0,002
5,28	0,52	0,47	0,018	1,38	0,025 ± 0,002
5,45	0,35	0,31	0,012	1,81	0,022 ± 0,002

La relation est bien vérifiée et la courbe est bien une droite :

pente : $4,35.10^3\ (mole/l)^{-1}\ min^{-1}$
ordonnée à l'origine : $0,005\ min^{-1}$

pH < 4,5

pH	$(H^+).10^5$	k_{ap} min^{-1}	$\log(k_{ap})$	$\log(k'_c)$
4,20	6,3	0,275	$\bar{1},440$	3,64
4,23	5,9	0,270	$\bar{1},430$	3,66
4,38	4,2	0,185	$\bar{1},270$	3,65
4,50	3,15	0,140	$\bar{1},145$	3,645
4,53	2,95	0,125	$\bar{1},125$	3,655

La courbe $\log(k_{ap}) = f(pH)$ est une droite de pente 1, dont l'ordonnée à l'origine donne :

$$\log(k_c^1) = 3,65 \pm 0,01$$

- *o-(méthyl formyl)aminothiophénate de sodium.*

pH	$(H^+).10^6$	$\gamma(H^+).10^6$	k_{ap} min^{-1}	$\frac{K_T + \gamma(H^+)}{(H^+)}$	k'_{ap} min^{-1}
5,34	4,6	4,1	0,425	1,36	0,578 ± 0,013
5,38	4,15	3,75	0,385	1,42	0,550 + 0,014
5,42	3,8	3,4	0,340	1,46	0,495 ± 0,015
5,46	3,45	3,1	0,310	1,52	0,470 ± 0,015
5,54	2,88	2,58	0,255	1,64	0,420 ± 0,010
5,63	2,34	2,1	0,195	1,81	0,352 ± 0,010
5,68	2,1	1,86	0,178	1,90	0,330 ± 0,020
5,80	1,58	1,41	0,124	2,31	0,285 ± 0,005
5,85	1,41	1,26	0,115	2,4	0,275 ± 0,012
5,92	1,2	1,07	0,094	2,68	0,252 ± 0,010
5,95	1,12	1,0	0,086	2,82	0,242 ± 0,003
6,03	0,93	0,83	0,070	2,82	0,224 ± 0,005

La relation établie est bien vérifiée également et la courbe est une droite :

pente : $1,1.10^5$ $(mole/l)^{-1}$ min^{-1}

ordonnée à l'origine : 0,130 min^{-1}

Calcul des constantes de vitesse vraies.

La pente des droites obtenues permet de calculer la constante de vitesse k_c^1 caractérisant la cyclisation du thiophénol, alors que l'ordonnée à l'origine donne, à un facteur K_T près, la constante de vitesse caractérisant la cyclisation du thiophénate.

Les erreurs sur la pente et l'ordonnée à l'origine des droites sont évaluées à partir des erreurs calculées sur les constantes de vitesse apparentes. Pour la détermination de k_c^2, il s'y ajoute l'incertitude sur la valeur de K_T.

- *cyclisation en ion diméthyl-2-3 benzothiazolium.*

La constante k_c^1 est obtenue à partir de la pente de la courbe $k'_{ap} = f(H^+)$ à pH > 4,5, ou à pH < 4,5, à partir de la courbe $\log(k_{ap}) = f(pH)$.

soit :

$$k_c^1 = (4,35 \pm 0,1).10^3 \ (mol/l)^{-1} \ min^{-1}$$

pour la première courbe ;

$$k_c^1 = (4,45 \pm 0,1).10^3 \ (mol/l)^{-1} \ min^{-1}$$

pour la deuxième courbe ;

Le calcul de k_c^2 se fait à partir de l'ordonnée à l'origine, soit

$$a = 0,005 \ min^{-1}$$

Les différentes constantes calculées sont résumées dans le tableau suivant :

cyclisation de l'o-(acétyl méthyl) aminothiophénol	$k_c^1 = (4,4 \pm 0,1).10^3 \ (mol/l)^{-1} \ min^{-1}$
cyclisation de l'o-(acétyl méthyl) aminothiophénate	$k_c^2 = (2,0 \pm 0,2).10^3 \ (mol/l)^{-1} \ min^{-1}$
dissociation de l'o-(acétyl méthyl) aminothiophénol	$K_T = (2,5 \pm 0,05).10^{-6} \ (mol/l)$

- *cyclisation en ion méthyl-3 benzothiazolium.*

Les différentes constantes calculées sont rassemblées dans le tableau suivant :

cyclisation de l'o-(formyl méthyl) aminothiophénol	$k_c^1 = (1,10 \pm 0,05).10^5 \ (mol/l)^{-1} \ min^{-1}$
cyclisation de l'o-(formyl méthyl) aminothiophénate	$k_c^2 = (6,0 \pm 0,6).10^4 \ (mol/l)^{-1} \ min^{-1}$
dissociation de l'o-(formyl méthyl) aminothiophénol	$K_T = (2,15 \pm 0,05).10^{-6} \ mol/l$

- *expression des constantes de vitesse apparentes.*

En fonction de la concentration (H^+), les constantes apparentes s'expriment par les relations :

pour l'ion diméthyl-2-3 benzothiazolium.

$k_{ap} = 4,4.10^3\ (H^+)$ si K_T est négligeable devant (H^+)

$$k_{ap} = \frac{4,4.10^3\ (\gamma_{B^-})\ (H^+) + 0,005}{2,5.10^{-6} + (\gamma_{B^-})\ (H^+)}\ (H^+)$$

$k_{ap} = 2,0.10^3\ (H^+)$ si le thiophénol est presqu'entièrement dissocié.

pour l'ion méthyl-3 benzothiazolium.

$$k_{ap} = \frac{0,13 + 1,1.10^5\ (\gamma_{B^-})\ (H^+)}{2,15.10^{-6} + (\gamma_{B^-})\ (H^+)}$$

$k_{ap} = 6.10^4\ (H^+)$ si le thiophénol est presque totalement dissocié.

C - REACTION DANS LE DOMAINE D'EQUILIBRE -

Après avoir étudié séparément les réactions d'ouverture et de cyclisation dans les domaines de pH où elles ont lieu seules, nous allons appliquer les résultats obtenus aux domaines de pH où les sels quaternaires conduisent à des spectres d'équilibre.

Selon nos hypothèses, ces équilibres proviennent de la superposition des réactions :

$$\text{ion quaternaire} + OH^- \xrightarrow{k_o} \text{thiophénol} \rightleftharpoons \text{thiophénate} + H^+$$

$$\text{thiophénol} + H^+ \xrightarrow{k_c^1} \text{ion quaternaire} + H_2O$$

$$\text{thiophénate} + H^+ \xrightarrow{k_c^2} \text{ion quaternaire} + OH^-$$

Nous allons examiner séparément le comportement de chaque sel, en tenant compte des valeurs numériques obtenues pour les constantes de vitesse de chaque réaction.

Sel de diméthyl-2-3 benzothiazolium.

Nous avons obtenu des spectres d'équilibre entre pH 7,5 et pH 9, à partir des solutions-mères de sel dans l'eau et dilution au pH étudié. A partir des solutions sodiques au contraire, nous n'avons pas observé ces équilibres, et nous avons constaté que le thiophénate était stable pendant quelques heures, la dégradation de la solution intervenant par la suite avec apparition de disulfure.

Si nous considérons les constantes de vitesse de chaque réaction, nous avons :

$$k_{ouv} = k_o(OH^-) = 7,15.10^3\ (OH^-)$$

Réaction de cyclisation : vérification de la loi cinétique.

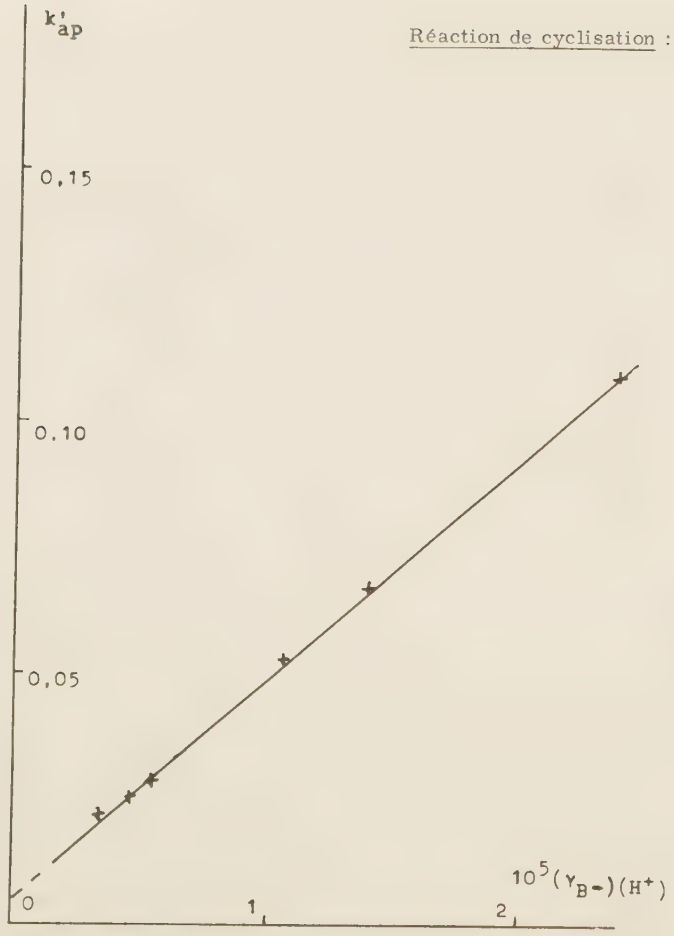


Figure 34 - o-(acétyl méthyl)aminothiophénate de sodium.

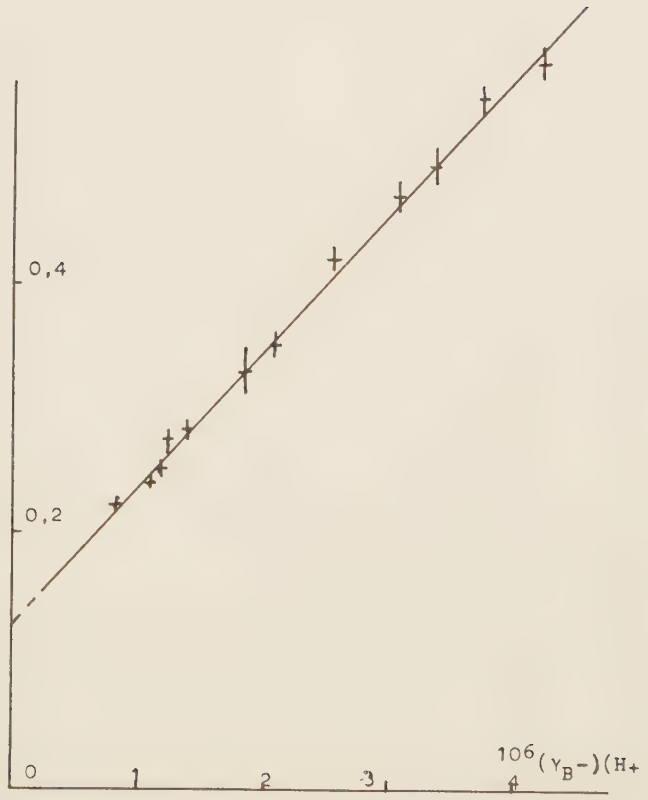


Figure 35 - o-(formyl méthyl)aminothiophénate de sodium.

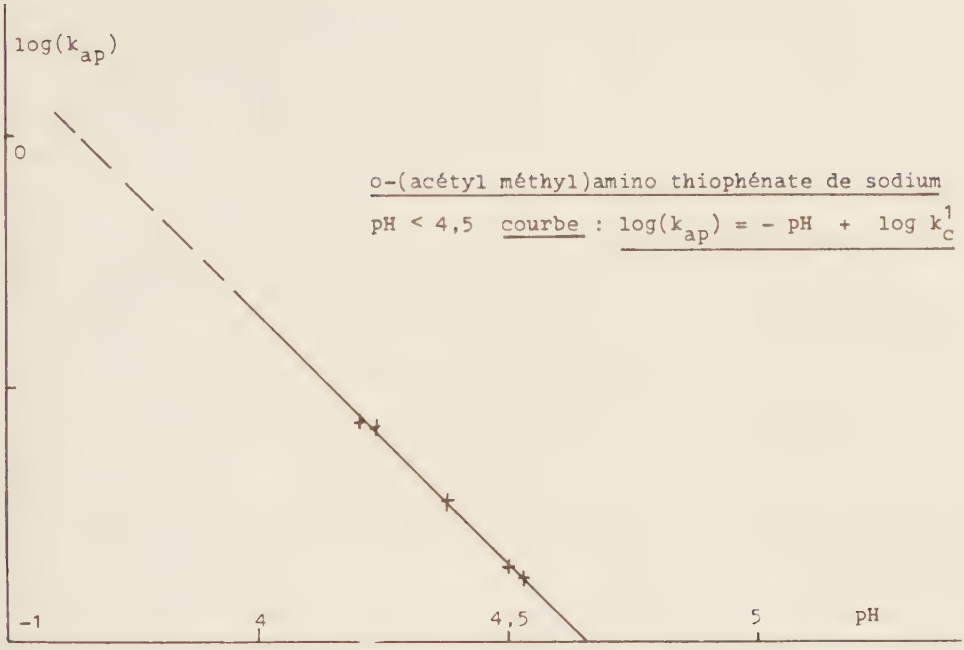


Figure 36 - Réaction de cyclisation : vérification de la loi cinétique.

A pH > 7,5, le thiophénol est pratiquement totalement dissocié, et la constante de vitesse de la cyclisation est :

$$k_{cycl} = 2.10^3 \ (H^+)$$

le terme provenant du thiophénate intervenant seul.

Le tableau suivant montre l'importance relative des réactions d'ouverture et de cyclisation, dans ce domaine :

pH	$(H^+).10^8$	$(OH^-).10^6$	k_{cycl}	k_{ouv}
7,5	3,15	0,31	$6,3.10^{-5}$	$2,25.10^{-3}$
8,0	1,0	1,0	$2,0.10^{-5}$	$7,15.10^{-3}$
8,5	0,31	3,15	$6,3.10^{-6}$	$2,25.10^{-2}$
9,0	0,1	10,0	$2,0.10^{-6}$	$7,15.10^{-2}$

La constante de vitesse propre à la réaction de cyclisation est très faible dans ce domaine et négligeable par rapport à la réaction d'ouverture du cycle.

Les "équilibres" obtenus après deux ou trois heures sont donc dûs en fait à la superposition de la réaction d'ouverture du cycle et de la réaction

irréversible d'oxydation du thiophénate. Cette dernière réaction se fait très facilement malgré les précautions prises (eau distillée bouillie, cuves totalement remplies), étant donné la faible concentration des solutions.

Les vitesses de cyclisation et d'ouverture sont du même ordre de grandeur entre pH 6 et pH 7, mais sont alors beaucoup trop faibles pour que la réaction puisse être étudiée, ce qui explique que les solutions de sel quaternaire paraissent stables à ces pH.

Sel de méthyl-3 benzothiazolium.

Les spectres d'équilibre obtenus avec ce sel sont observés entre pH 6 et pH 7. Les constantes de vitesse des réactions d'ouverture et de cyclisation sont données par les équations :

$$k_{ouv} = 5,2.10^5 \ (OH^-)$$

$$k_{cycl} = \frac{0,13 + 1,1.10^5 \ (\gamma_{B^-}) \ (H^+)}{2,15.10^{-6} + (\gamma_{B^-}) \ (H^+)}$$

Pour vérifier notre hypothèse, nous avons comparé les constantes expérimentales avec les valeurs calculées k_{cal} établies en supposant qu'il y a superposition des deux réactions, soit :

$$k_{cal} = k_{ouv} + k_{cycl}$$

Les constantes de vitesse expérimentales sont calculées, comme lors de l'étude des réactions seules, à partir des courbes $\log(D_e - D) = f(t)$, D_e représentant la densité optique du spectre d'équilibre final, à la longueur d'onde considérée, le mélange thiophénol-thiophénate en équilibre étant caractérisé par un coefficient d'extinction moléculaire ε'_B variable avec le pH et fonction des coefficients ε_B et ε_{BH} relatifs aux formes pures.

Les courbes 37 à 39 nous ont permis de vérifier que la réaction était toujours du premier ordre par rapport à l'ion quaternaire et de calculer les quantités $D_e - D_o$ et k_{ap}. Ces valeurs expérimentales sont rassemblées dans le tableau suivant et comparées aux valeurs calculées. D'autre part, les valeurs de k_{ap} obtenues dans les différents domaines de pH, ou plutôt les variations de la quantité $\log(k_{ap})$ en fonction du pH sont rassemblées (fig. 40).

Perchlorate de méthyl-3 benzothiazolium

Comparaison des constantes apparentes expérimentales et théoriques

pH	$(H^+).10^7$	$(OH^-).10^8$	$5,8.10^5 \ (OH^-)$	$\frac{0,13 + 1,1.10^5.0,89 \ (H^+)}{2,15.10^{-6} + 0,89 \ (H^+)} \ (H^+)$	k_{calc} min^{-1}	k_{exp} min^{-1}
6,13	7,4	1,35	0,007	0,054	0,061	0,061
6,17	6,75	1,48	0,008	0,047	0,055	0,056
6,22	6	1,66	0,0086	0,042	0,051	0,050
6,41	3,9	2,56	0,013	0,026	0,039	0,040
6,62	2,4	4,15	0,0215	0,0155	0,037	0,038
6,90	1,26	7,95	0,0415	0,008	0,0495	0,050
6,97	1,07	9,3	0,0485	0,0075	0,056	0,055
7,10	0,8	12,6	0,065	0,0055	0,0705	0,070

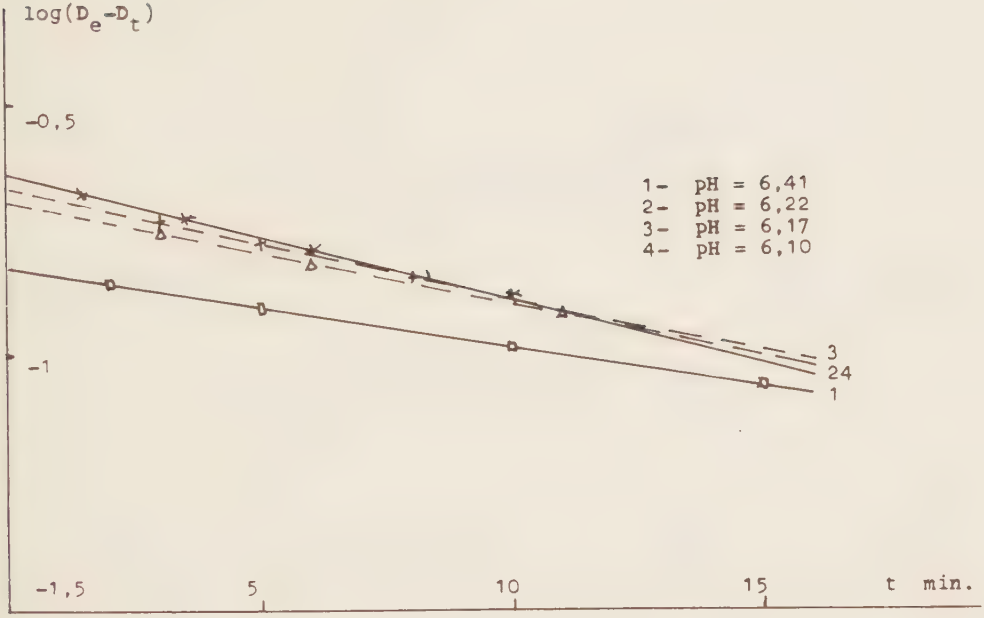
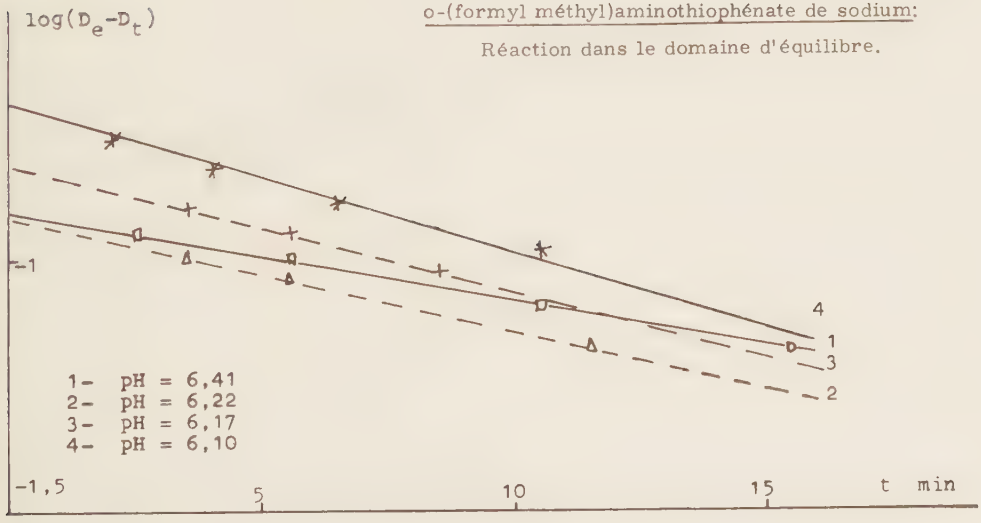


Figure 37 - λ = 267 mμ



o-(formyl méthyl)aminothiophénate de sodium:

Réaction dans le domaine d'équilibre.

Figure 38 - λ = 255 mμ

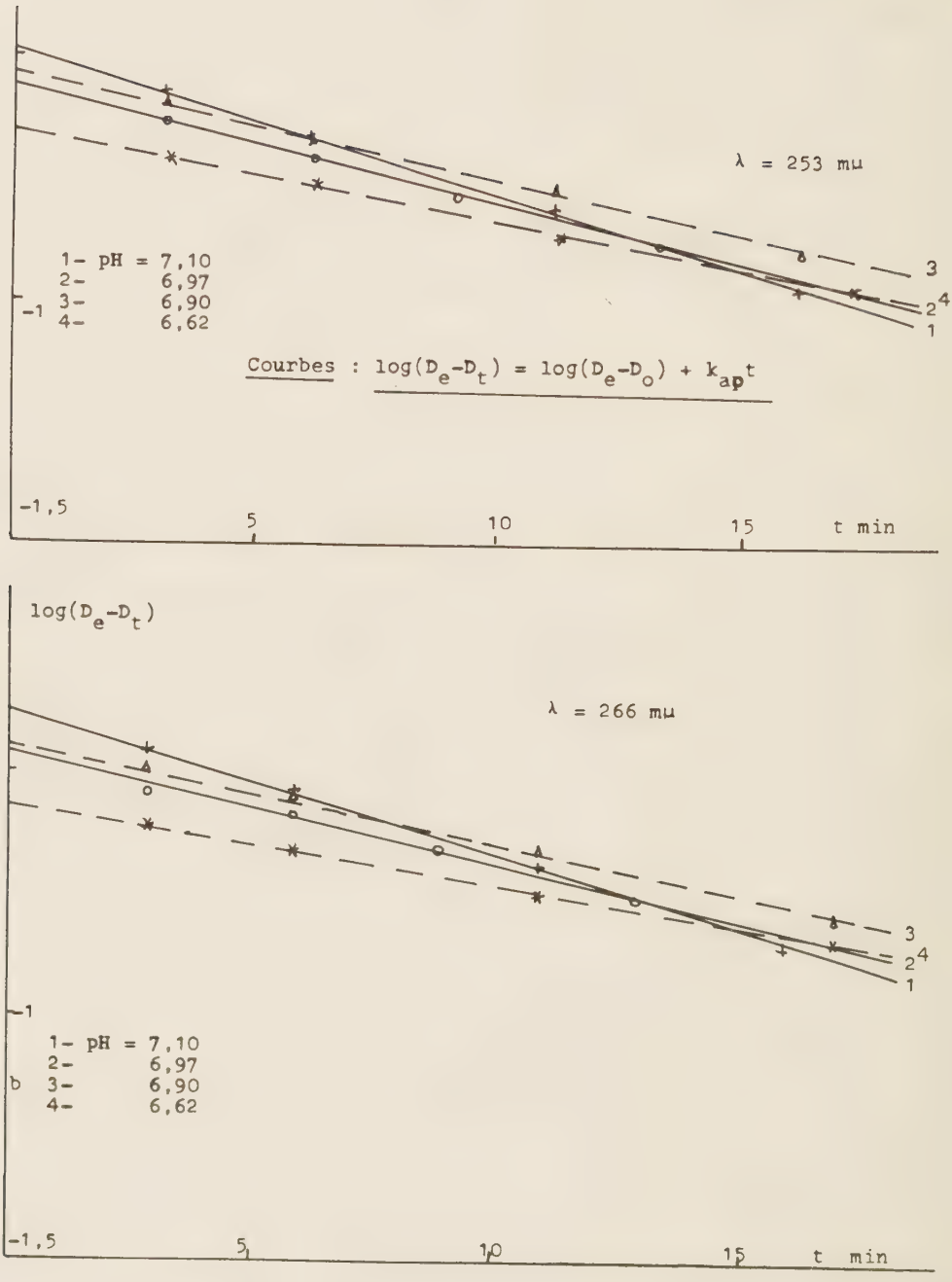


Figure 39 - Perchlorate de méthyl-3 benzothiazolium. Réaction dans le domaine d'équilibre.

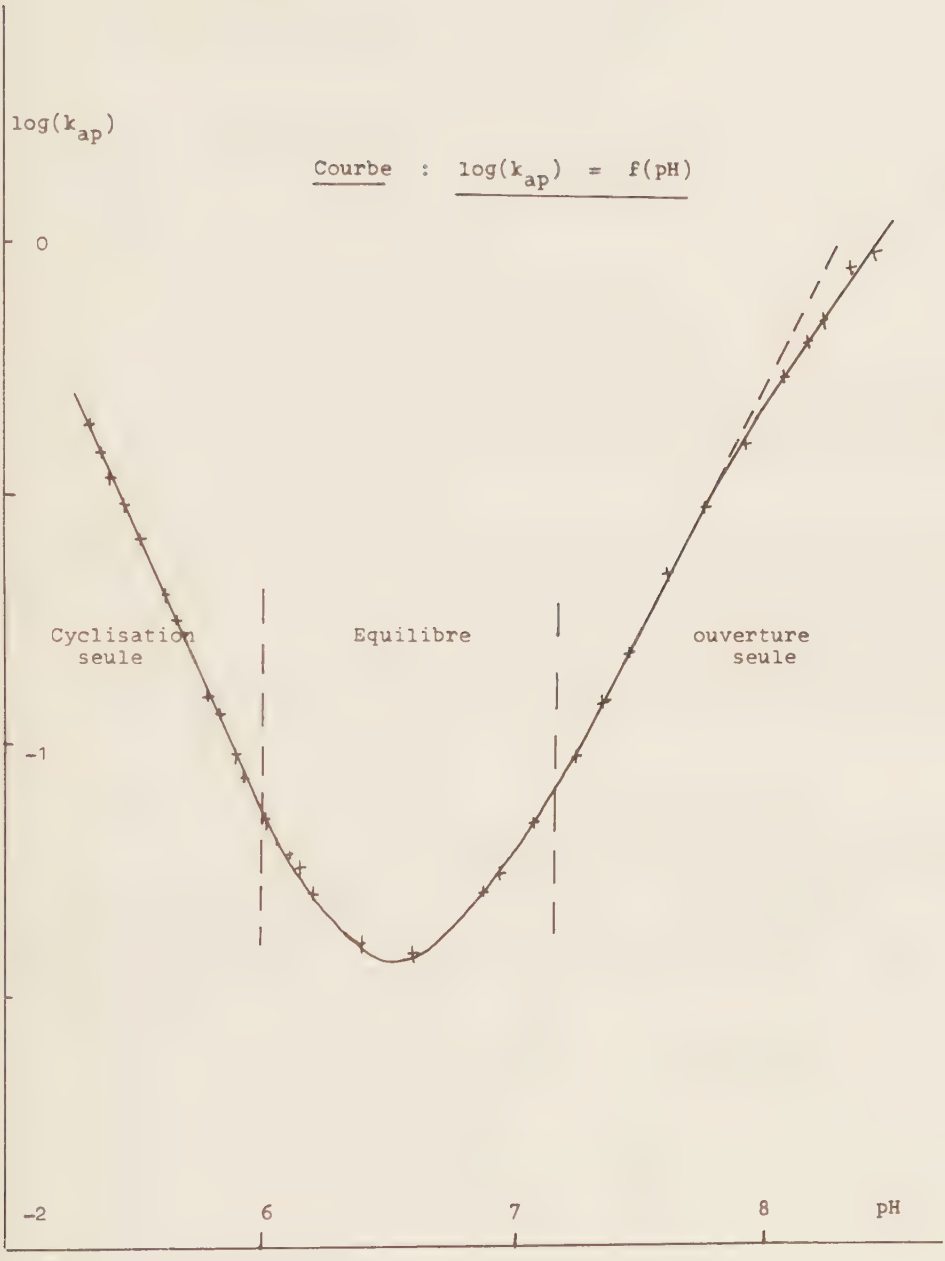


Figure 40 - Transformation[ion méthyl-3 benzothiazolium - o-(formyl méthyl)amino-thiophénate de sodium.]

Signification des spectres d'équilibre.

Le très bon accord entre les valeurs expérimentales de k_{ap} et les valeurs calculées permet d'affirmer que les équilibres obtenus sont bien dûs à la superposition des trois réactions mises en évidence.

A l'équilibre, les vitesses des transformations concurrentes sont égales et les concentrations des composés A et B sont telles que :

$$k_{ouv}(A_e) = \left[k_c^1 \frac{(\gamma_{B^-})\ (H^+)}{K_T} + k_c^2 \right] (H^+)\ (B_e)$$

soit en faisant figurer les valeurs numériques déjà calculées :

$$\frac{|B_e|}{|A_e|} = \frac{(OH^-)}{(H^+)} \cdot \frac{1,12 + 4,6.10^5\ (H^+)}{0,13 + 0,98.10^5\ (H^+)}$$

Si ε_B, ε_{BH} et ε_A sont les coefficients d'extinction moléculaires des formes pures à la longueur d'onde considérée, la densité optique du spectre d'équilibre est telle que :

$$D_e = \varepsilon_A\ |A_e| + \varepsilon_B\ |B_e| + \varepsilon_{BH}\ |BH_e|$$

Les différentes concentrations sont reliées par la constante de dissociation du thiophénol d'une part, l'expression du rapport $|B_e|/|A_e|$ défini plus haut, et la concentration initiale d'autre part.

Nous avons calculé les valeurs de D_e, à partir des concentrations des formes en présence, à la longueur d'onde du maximum de la forme thiophénate soit 267 mμ, pour laquelle les coefficients ε ont les valeurs suivantes :

$$\varepsilon_A = 5\,000 \qquad \varepsilon_B = 13\,600 \qquad \varepsilon_{BH} = 2\,400$$

le tableau suivant comporte les différentes valeurs obtenues pour D_e ainsi que les valeurs expérimentales correspondantes

pH	$(H^+).10^7$	$\lvert B_e\rvert/\lvert A_e\rvert$	$\lvert BH_e\rvert/\lvert B_e\rvert$	D_e cal	D_e exp
6,62	2,4	1,41	0,1	0,480	0,490
6,90	1,26	5,25	0,05	0,580	0,580
6,97	1,07	9,60	0,04	0,620	0,625
7,10	0,79	13,6	négl.	0,650	0,655

Ces valeurs sont également en très bon accord et les hypothèses posées sont ainsi également vérifiées.

D - CALCUL DES CONSTANTES D'EQUILIBRE -

L'étude cinétique de la transformation nous a montré que, dans le domaine d'équilibre, la réaction :

$$\text{thiophénol} + H^+ \xrightarrow[k_c^1]{} \text{ion quaternaire} + H_2O$$

se superpose à l'équilibre :

$$\text{ion quaternaire} + OH^- \underset{k_c^2}{\overset{k_o}{\rightleftharpoons}} \text{thiophénate} + H^+$$

dans la plus grande partie de cet intervalle.

Le rapport des concentrations des formes thiophénate et ion quaternaire à l'équilibre n'est pas une fonction simple du pH, mais est donné par la relation suivante, établie comme nous l'avons vu précédemment en tenant compte des diverses réactions possibles :

$$\frac{|B_e|}{|A_e|} = \frac{k_o(OH^-)}{(H^+)} \cdot \frac{K_T + (\gamma_{B^-})\,(H^+)}{k_c^1(\gamma_{B^-})\,(H^+) + k_c^2 K_T}$$

En tenant compte des valeurs numériques des différentes constantes, il est possible de calculer le pH pour lequel le rapport des concentrations thiophénate-ion quaternaire est égal à 1, donc de vérifier les valeurs potentiométriques obtenues pour le pH de demi-neutralisation.

Calcul du pH de demi-neutralisation.

La relation précédente se ramène aux équations en (H^+) suivantes, en faisant $|B_e|/|A_e| = 1$:

sel de diméthyl-2-3 benzothiazolium.

$$3,95.10^3\,(H^+)^2 + 5.10^{-3}\,(H^+) - 6,35.10^{-11} = \frac{17,5.10^{-17}}{(H^+)}$$

sel de méthyl-3 benzothiazolium.

$$0,98.10^5\,(H^+)^2 + 0,13\,(H^+) - 4,62.10^{-9} = \frac{1,12.10^{-14}}{(H^+)}$$

La résolution graphique de ces équations nous a permis de calculer pour chacun des sels les valeurs de (H^+) correspondantes, que nous avons comparées aux valeurs du pH de demi-neutralisation, obtenues par la méthode potentiométrique, dans les mêmes conditions de concentration et de force ionique (p. 23).

	pH_{cal}	pH_{mes}	$(H^+)_{1/2}$ mol/l
ion diméthyl-2-3 benzothiazolium	6,75 ± 0,02	6,77 ± 0,02	$1,8.10^{-7}$
ion méthyl-3 benzothiazolium	6,57 ± 0,02	6,58 ± 0,02	$2,7.10^{-7}$

Les valeurs expérimentales sont en très bon accord avec les valeurs calculées et le modèle proposé pour expliquer les résultats de l'étude cinétique se trouve également vérifié de cette manière.

Le fait qu'il intervienne dans la transformation une réaction molécule neutre-ion peut également expliquer les résultats variables suivant la force ionique du milieu que nous avons obtenus avec l'ion méthyl-3 benzothiazolium, lors des mesures potentiométriques.

En effet, le pH de demi-neutralisation étant plus acide que dans le cas des sels I, la proportion de forme non ionisée est plus importante et la cyclisation de ce composé influera davantage sur l'équilibre.

Au pH de demi-neutralisation respectif de chacun des sels, nous avons calculé le rapport des concentrations des formes thiophénate et thiophénol :

pour l'o-(acétyl méthyl) aminothiophénol	$K_T = 2,45.10^{-6}$ mol/l	$\frac{\|B\|}{\|BH\|} = 15$
pour l'o-(formyl méthyl) aminothiophénol	$K_T = 2,15.10^{-6}$ mol/l	$\frac{\|B\|}{\|BH\|} = 9$

L'influence du thiophénol non dissocié sera plus faible dans le cas des sels de diméthyl-2-3 benzothiazolium, l'équilibre étant plus déplacé vers l'anion et le pH plus basique, donc la constante de vitesse plus faible.

Les thiophénols ayant des coefficients d'extinction moléculaires beaucoup plus faibles que leurs anions :

$\left\{\begin{matrix}\varepsilon_{BH} = 1\,600 \\ \varepsilon_{B} = 14\,500\end{matrix}\right.$ pour le dérivé acétylé

$\left\{\begin{matrix}\varepsilon_{BH} = 2\,400 \\ \varepsilon_{B} = 13\,600\end{matrix}\right.$ pour le dérivé formylé

la présence d'une faible quantité de forme thiophénol non dissociée influera peu sur le spectre du mélange.

Ce résultat est confirmé par les observations de METZGER, LARIVE et collaborateurs qui ont trouvé que le spectre expérimental du sel de diméthyl-2-3 benzothiazolium demi neutralisé est "pratiquement" identique au spectre calculé à partir des formes thiophénate et sel quaternaire pures (37).

Calcul du pK apparent de la transformation.

Si la transformation se limitait à l'équilibre entre le sel quaternaire et le thiophénate, il serait possible de calculer, à partir du pH de demi-neutralisation, le pK apparent de la transformation, d'après la relation établie par SCHWARZENBACH (voir p. 29) :

$$pK_{ap} = pH_{1/2} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$$

Cette relation ne peut s'appliquer ici, du fait de l'existence d'une réaction secondaire, la cyclisation du thiophénol, qui dépend également du pH.

Dans le domaine où la concentration en thiophénol est négligeable et où l'équilibre se ramène au schéma :

$$\text{ion quaternaire} + OH^- \underset{k_c^2}{\overset{k_o}{\rightleftharpoons}} \text{thiophénate} + H^+$$

il est possible de calculer le pH de demi-neutralisation théorique de cette transformation, d'où de définir un pK apparent.

En fonction des constantes de vitesse k_o et k_c^2, les concentrations à l'équilibre s'expriment par :

$$k_o(OH^-)\ |A_e| = k_c^2(H^+)\ |B_e|$$

soit

$$pH_{1/2} = \frac{1}{2}\left(14 - \log \frac{k_o}{k_c^2}\right)$$

Le tableau suivant donne les valeurs théoriques du pH de demi-neutralisation calculées, et les valeurs réelles correspondantes.

	k_o $(mol/l)^{-1}$	k_c^2 min^{-1}	$(pH_{1/2})_{théor}$	$(pH_{1/2})_{mes}$
sel I	$7,15.10^3$	$2,0.10^3$	6,73	6,76
sel II	$5,2.10^5$	$0,6.10^5$	6,53	6,58

Les valeurs théoriques et expérimentales sont assez voisines, car la quantité de thiophénol est faible dans ce domaine de pH, sans qu'il soit possible cependant de la négliger.

La constante d'équilibre apparente de la transformation est donnée par la relation :

$$K_{ap}^2 = \frac{|B_e|}{|A_e|} \cdot \frac{(H^+)}{(OH^-)}$$

ou

$$pK_{ap} = (pH_{1/2})_{théor} - 7$$

En faisant apparaître dans cet équilibre global le terme provenant de la dissociation du thiophénol, soit

ion quaternaire + OH^- $\rightleftharpoons$ thiophénol de constante K_1

thiophénol $\rightleftharpoons$ thiophénate + H^+ de constante K_T

il est possible de calculer la constante caractérisant le premier stade, soit K_1, telle que :

$$K_1 = K_{ap}^2 / K_T$$

ou

$$pK_1 = 2\ pK_{ap} - pK_T$$

Le tableau suivant résume les différents résultats obtenus pour chacun des sels étudiés :

	$(pH_{1/2})_{théor}$	pK_{ap}	pK_T	pK_1
sel I	6,73	- 0,27	5,60	- 6,15
sel II	6,53	- 0,47	5,65	- 6,60

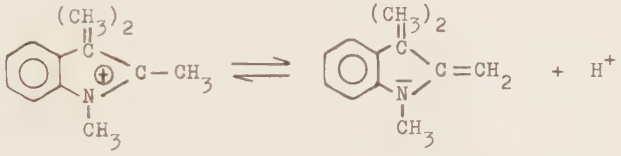
Le signe du pK_1 ainsi calculé permet de définir le thiophénol comme ayant des propriétés amphotères et capable de réagir selon les équilibres :

thiophénol $\rightleftharpoons$ ion quaternaire + OH^-, de constante $K_A = 1/K_1$

thiophénol $\rightleftharpoons$ thiophénate + H^+, de constante K_T

INTERPRÉTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS

Les mesures potentiométriques et spectrophotométriques effectuées sur les solutions des sels d'indoléninium nous ont permis de calculer avec une bonne concordance la valeur de la constante d'équilibre entre le sel quaternaire et sa base méthylène (p. 30) :



$$pK_{Pot} = 8,45 \pm 0,05$$

$$pK_{sp} = 8,65 \pm 0,1$$

Aucune réaction secondaire n'est mise en évidence et seuls interviennent le sel quaternaire et sa base.

Dans le cas des sels de méthyl-3 et diméthyl-2-3 benzothiazolium, l'étude cinétique en solutions diluées nous a conduits à proposer un schéma de la réaction, qui s'est trouvé bien vérifié par les mesures potentiométriques et les spectres d'équilibre, à savoir :

$$\text{ion quaternaire} + OH^- \xrightarrow{k_o} \text{thiophénol} \rightleftharpoons \text{thiophénate} + H^+$$

$$\text{thiophénol} + H^+ \xrightarrow{k_c^1} \text{ion quaternaire} + H_2O$$

$$\text{thiophénate} + H^+ \xrightarrow{k_c^2} \text{ion quaternaire} + OH^-$$

Si, dans la majeure partie du domaine de pH où on observe des équilibres entre le sel quaternaire et le thiophénate, la réaction ne se ramène pas à un véritable équilibre entre les deux composés, du fait de l'existence d'une réaction de cyclisation propre au thiophénol, lorsque ce dérivé est presqu'entièrement dissocié en thiophénate, la transformation peut être considérée comme la superposition des deux équilibres suivants :

$$\text{sel quaternaire} + OH^- \rightleftharpoons \text{thiophénol} \quad \text{de constante } K_1$$

$$\text{thiophénol} \rightleftharpoons \text{thiophénate} + H^+ \quad \text{de constante } K_T$$

Enfin, l'étude cinétique de l'action des ions OH^- sur le sel quaternaire nous a de plus montré l'existence, en pH basique, d'une réaction du type

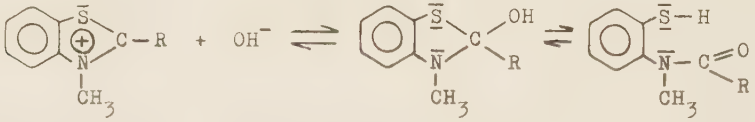
$$\text{sel quaternaire} \rightleftharpoons \text{base C} + H^+$$

qui vient se superposer, au moins au moment de la dilution au pH étudié, à l'ouverture proprement dite.

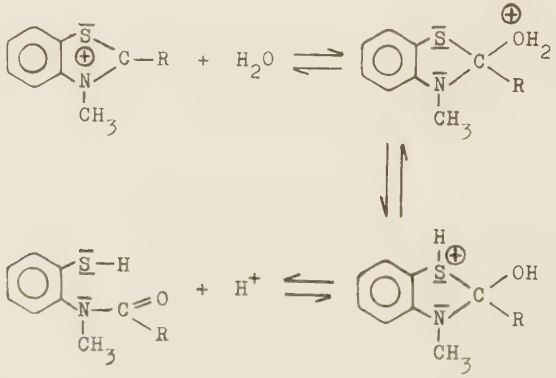
Les constantes des divers équilibres mis en jeu ont pu être calculées et sont récapitulées dans le tableau suivant :

Equilibres	sel I et dérivés	sel II et dérivés
$A^+ + OH^- \rightleftharpoons BH$ ou $BH \rightleftharpoons A^+ + OH^-$	$pK_1 = -6,15$ $pK_A = 6,15$	$pK_1 = -6,60$ $pK_A = 6,60$
$BH \rightleftharpoons B^- + H^+$	$pK_T = 5,60$	$pK_T = 5,65$
$A^+ \rightleftharpoons C + H^+$	$pK_B = 10,3$	$pK_B = 8,30$

L'ouverture du cycle thiazolique ne peut se faire sans intermédiaire, isolable ou non. Le mécanisme admis par MILLS, CLARK et AESCHLIMANN (19), puis repris par différents auteurs (HERZ et WEST-54, LARIVE et DENNILAULER-26, ELDERFIELD-55) fait appel à une forme carbinol, tautomère du thiophénol, par analogie avec d'autres séries hétérocycliques comme les dérivés de la quinoléine ou de l'acridine, où de telles bases ont été isolées :



Plus récemment, METZGER, LARIVE et collaborateurs (37) considèrent cette réaction comme une hydrolyse et proposent le mécanisme suivant :



Ces auteurs s'appuient sur le fait que la base carbinol n'a jamais pu être isolée ou mise en évidence, pour contester son existence intermédiaire. En particulier, ainsi que nous l'avons déjà signalé, ils ont comparé le spectre

expérimental du sel quaternaire demi-neutralisé au spectre calculé à partir des formes thiophénate et ion ammonium pures et ont constaté que les deux spectres étaient pratiquement identiques.

Sur ce dernier point, nous avons montré, à partir des valeurs des constantes de vitesse obtenues pour chacune des réactions mises en jeu, qu'il existait une faible quantité de thiophénol non dissocié, à la demi-neutralisation, sans toutefois entraîner une déviation importante du spectre par rapport au spectre théorique, ce dérivé ayant un faible coefficient d'extinction moléculaire. D'autre part les travaux récents sur les sels de diazonium (voir p. 18) ont montré que l'existence de propriétés amphotères ne permettait pas d'isoler la forme diazohydroxyde, tout à fait comparable à la base carbinol qui serait mise en jeu dans le cas des sels de benzothiazolium.

Nous avons également cherché à mettre en évidence les divers facteurs influant sur la vitesse de réaction, et si nous avons trouvé une action spécifique des ions OH^- sur l'ouverture du cycle, des ions H^+ sur la cyclisation du thiophénol et de son anion, nous n'avons pas vu apparaître de terme propre au solvant.

De même, nous avons recherché si une des deux étapes au moins n'était pas soumise à une catalyse générale par les acides et les bases intervenant dans la solution ou par les constituants du tampon. Nous n'avons pas pu établir de relation du type :

$$k_{ap} = k_{OH}\,(OH^-) + k_H\,(H^+) + k_{H_2O}\,(H_2O)$$

qui caractériserait un tel phénomène (56).

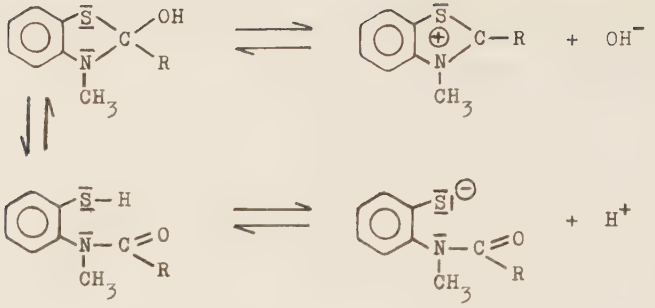
Nous avons vu par ailleurs que le carbone 2 du cycle présente une affinité particulière pour les agents nucléophiles et qu'il était possible d'isoler des cyanures covalents, ayant une structure de thiazoline, dans lesquels le groupe CN est lié à l'atome de carbone, sans contestation possible (p. 19).

De tels pseudo-sels qui viennent d'être isolés en série thiazolique n'ont pu être préparés avec la triméthylindolénine (46). Ces dérivés sont très semblables aux cyanures isolés avec la quinoléine, l'acridine ou les sels de diazonium, qui donnent également une base carbinol, ou son équivalent, isolable, ou dont l'existence a été démontrée.

Cette réactivité du carbone 2 peut donc s'appliquer également aux ions OH^- et semble étayer l'hypothèse du carbinol intermédiaire. D'autre part, BEKE (13) signale l'existence de pseudo-bases n'existant que sous forme covalente ouverte, mais qui dériveraient des sels d'ammonium quaternaire par l'intermédiaire d'une forme carbinol transitoire.

En outre, nous avons trouvé que l'intermédiaire BH auquel nous avons donné la structure du thiophénol, possède des propriétés amphotères. Ce résultat laisse donc penser qu'il y a tautomérisation rapide entre le carbinol et le thiophénol, qui réagissent, l'un comme base conjuguée du sel d'onium, l'autre comme acide.

Un tel schéma nous paraît mieux rendre compte des propriétés des solutions, qu'un complexe faisant intervenir une molécule d'eau. Cependant, il est vraisemblable que le solvant intervient dans la formation des complexes activés, par un effet de solvatation, au moins sur les ions H^+.



Nous avons essayé de mettre en évidence le carbinol intermédiaire, dans le cas des sels de méthyl-3 benzothiazolium, par oxydation des solutions de sel, à divers pH. La pseudo-base, si elle existe sous une autre forme qu'à l'état de complexe activé intermédiaire, devrait conduire à la méthyl-3 benzothiazolone-2.

Les essais en milieu acide ont donné un rendement presque quantitatif en disulfure, dérivé du mercaptan. La vitesse d'oxydation est d'autant plus faible que le pH est plus acide. Ceci confirme bien que le carbinol ne peut exister que comme intermédiaire labile.

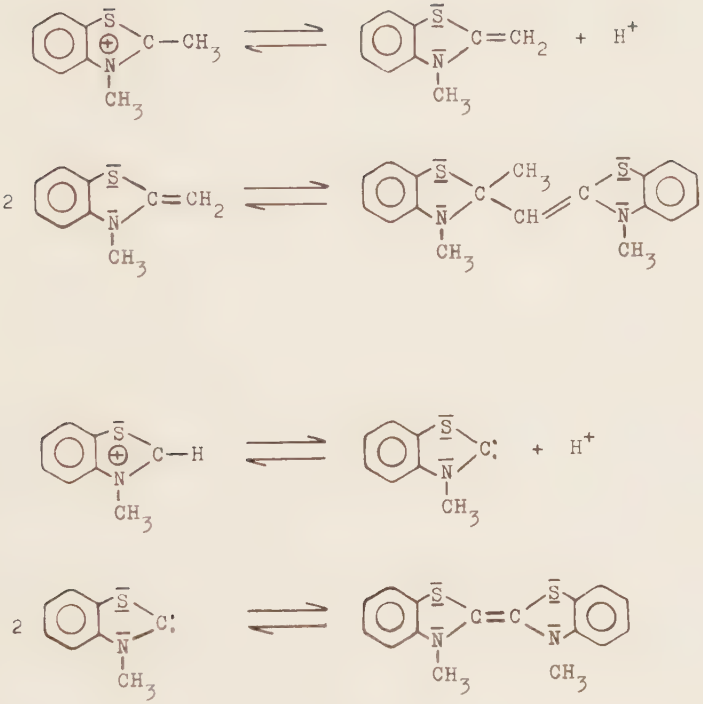
Les essais en milieu basique se sont montrés par contre très intéressants et ont permis d'isoler jusqu'à 10 % de thiazolone. Ceci est en bon accord avec les résultats de MILLS, CLARK et AESCHLIMANN (19) repris par METZGER, LARIVE et collaborateurs (57). La réaction n'a lieu qu'en milieu fortement basique (pH > 9), et seulement si le sel d'onium est introduit dans le milieu oxydant.

Ceci confirme l'existence, en milieu fortement basique, d'une base pouvant exister en équilibre avec le sel quaternaire. La thiazolone obtenue est un dérivé d'oxydation de ce composé, qui possède des propriétés différentes des produits d'ouverture.

L'ensemble de ces résultats nous a conduits à attribuer l'équilibre observé lors de l'étude de la réaction d'ouverture, à l'arrachement d'un proton sur le sel quaternaire. Une telle réaction ne peut avoir lieu qu'en milieu assez alcalin et est différente de la réaction de scission du cycle, qui peut se produire même en milieu acide, si un des produits formés peut être retiré du milieu réactionnel. Cet arrachement d'un proton conduit à la formation transitoire de base méthylène monomère dans le cas des sels I, et d'un carbène dérivé du sel II et dont les propriétés ont été décrites récemment (47, 58, 57).

En effet, la base méthylène dimère dérivée du méthyl-2 benzothiazole se forme facilement par action d'une base sur les solutions concentrées de sel quaternaire. De même, le bis(méthyl-3 benzothiazolidène)-2-2', forme dimère stable du carbène, peut également être isolé par action d'une base sur les solutions aqueuses concentrées de sel quaternaire, bien que sa préparation générale se fasse par action de triéthylamine sur le sel d'onium, dans un solvant organique.

D'autre part, l'un et l'autre de ces dérivés sont capables de s'ouvrir, mais les conditions de cette réaction sont alors très différentes de celle du sel quaternaire. En outre, aux concentrations utilisées pour l'étude cinétique



(0,5.10^{-4} M), les quantités de carbène et de base méthylène formées sont trop faibles pour que les dimères correspondants puissent précipiter et déplacer l'équilibre avant l'ouverture totale du cycle en mercaptan. Au contraire, l'équilibre instantané entre le sel et cette base est déplacé vers le sel quaternaire, puisqu'il disparaît du milieu. Ceci est d'ailleurs confirmé par la forme de la constante de vitesse apparente de la réaction où on ne voit pas intervenir de terme propre à la base en équilibre dans le milieu.

L'existence de deux réactions du sel quaternaire, vis-à-vis des agents alcalins, est ainsi mise en évidence, même aux faibles concentrations utilisées en spectrophotométrie. Ces deux réactions se font par un mécanisme différent, l'une par arrachement d'un proton, l'autre mettant en jeu un complexe d'addition. En outre, les constantes d'équilibre de cet arrachement ont été calculées pour les deux sels :

pK_B = 10,3 pour le sel I

pK_B = 8,3 " " " II

et sont du même ordre de grandeur que la constante calculée pour les sels d'indoléninium

pK_B = 8,55

et qui fait intervenir une base méthylène monomère.

CONCLUSION

En milieu alcalin dilué, les sels de benzothiazolium conduisent par ouverture du cycle thiazolique aux acylaminothiophénols correspondants. Dans le cas des sels dérivés du méthyl-2 benzothiazole, les bases fortes donnent lieu à une réaction parallèle qui conduit à l'anhydrobase ou base méthylène, isolable sous forme dimère.

Des travaux récents de J.J. VORSANGER (47), WANZLICK et KLEINER (58) puis de METZGER, LARIVE et collaborateurs (57), ont montré que les sels de méthyl-3 benzothiazolium donnent naissance, sous l'action de bases fortes, à un carbène capable de réagir avec de nombreux composés et dont le dimère a été isolé.

Nous avons étudié par spectrophotométrie la cinétique de la réaction d'ouverture du cycle, en solutions diluées, et avons pu mettre en évidence les points suivants :

- la transformation ne se ramène pas à un véritable équilibre entre le sel quaternaire et le sel de sodium du mercaptan. L'intervention du thiophénol lui-même a été mise en évidence, en étudiant la variation des constantes de vitesse apparentes avec le pH de la solution, ce qui nous a conduits à établir le modèle suivant :

$$\text{sel quaternaire} + OH^- \longrightarrow \text{thiophénol}$$

$$\text{thiophénol} \rightleftharpoons \text{thiophénate} + H^+$$

$$\text{thiophénol} + H^+ \longrightarrow \text{sel quaternaire} + H_2O$$

$$\text{thiophénate} + H^+ \longrightarrow \text{sel quaternaire} + OH^-$$

Les constantes de vitesse propres à chaque réaction ont été calculées :

	réaction d'ouverture	cyclisation du thiophénol	cyclisation du thiophénate
sel I	$k_o = (7,15 \pm 0,15)10^3$	$k_c^1 = (4,4 \pm 0,1)10^3$	$k_c^2 = (2,0 \pm 0,2)10^3$
sel II	$k_o = (5,20 \pm 0,15)10^5$	$k_c^1 = (1,1 \pm 0,05)10^5$	$k_c^2 = (6,0 \pm 0,6)10^4$

les diverses constantes étant exprimées en $(mol/l)^{-1}$ min^{-1} .

- les spectres d'absorption des o-(méthyl acétyl) et o-(méthyl formyl) aminothiophénols ont été déterminés par le calcul bien que ces dérivés ne puissent être isolés, par suite de leur cyclisation rapide ou de leur oxydation en disulfure. De même, les constantes de dissociation de ces mercaptans ont pu être déterminées :

o-(acétyl méthyl) aminothiophénol :	$K_T = (2,5 \pm 0,05)10^{-6}$ mol/l
o-(formyl méthyl) aminothiophénol	$K_T = (2,15 \pm 0,05)10^{-6}$ mol/l

- les mesures potentiométriques du pH de demi-neutralisation ont permis de vérifier la validité de nos hypothèses, en comparant les valeurs expérimentales aux valeurs calculées. Nous avons mis en évidence un effet de sel important dans le cas des sels de méthyl-3 benzothiazolium et qu'on peut attribuer à la présence d'une réaction molécule neutre - ion à côté de réactions purement ioniques.

- la variation des constantes de vitesse avec le pH a mis en évidence une influence prépondérante des ions hydroxyles sur la réaction d'ouverture du cycle, des protons sur la cyclisation. L'action du solvant sur la constante de vitesse n'a pas été démontrée, de même que nous n'avons pas trouvé d'effet de catalyse acide-base sur l'une ou l'autre des étapes de la transformation.

- l'influence particulière des ions OH^- sur l'ouverture du cycle, ainsi que l'analogie du comportement de ces sels avec d'autres composés hétérocycliques, laissent penser que la scission du cycle se fait par l'intermédiaire d'une forme carbinol non isolable, l'ion hydroxyle se fixant de préférence sur le carbone 2 de l'hétérocycle. Une telle hypothèse est en accord avec la réactivité de cet atome vis-à-vis des agents nucléophiles. Les constantes caractérisant l'équilibre entre le sel quaternaire et ce carbinol ont été calculées pour chaque sel :

$$\text{sel I} \quad pK_A = 6,15 \qquad \text{sel II} \quad pK_A = 6,60$$

- nous avons également montré que les ions ammonium quaternaire, même en solutions diluées, peuvent donner une réaction parallèle si le milieu est suffisamment basique. Il y a alors arrachement d'un proton du sel quaternaire, avec formation des intermédiaires carbène et base méthylène monomère. Les constantes de ces équilibres ont été déterminées à partir des résultats de l'étude cinétique de la réaction d'ouverture du cycle :

sel I - base méthylène	$pK_B = 10,3 \pm 0,04$
sel II - carbène	$pK_B = 8,3 \pm 0,03$

L'importance relative de chacune des réactions du sel avec les bases, selon la concentration et la force de l'agent alcalin, est expliquée à partir des valeurs des constantes de vitesse et d'équilibre des transformations mises en jeu.

- enfin, le calcul de la constante d'équilibre entre le sel de tétraméthylindoléninium et sa base méthylène

$$pK = 8,55 \pm 0,05$$

nous a permis de vérifier l'ordre de grandeur des constantes d'équilibre calculées pour les réactions similaires des sels de benzothiazolium et qui sont très différentes des constantes calculées pour la réaction d'ouverture de la liaison C-S de l'hétérocycle.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

PREPARATION DES BASES HETEROCYCLIQUES -

Méthyl-2 benzothiazole.

La préparation du méthyl-2 benzothiazole a donné lieu à de nombreux travaux (59). Nous exposerons ici la méthode mise au point par WAHL et PIERROT (60) à partir d'o-chloronitrobenzène. La préparation se fait en 3 phases :

1/ *o-aminothiophénate de sodium.*

On introduit dans un ballon de 10 litres, muni d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant ascendant, 2 200 g de sulfure de sodium et 160 g de soufre, en suspension dans 4,5 litres d'eau. La solution est amenée à ébullition et on ajoute par petites fractions, de manière à entretenir l'ébullition, 600 g d'o-chloronitrobenzène. Après addition totale du réactif, l'ébullition est maintenue pendant plusieurs heures jusqu'à disparition complète du sulfure (contrôlée au papier à l'acétate de plomb). La solution est alors refroidie et décantée de manière à éliminer les huiles noires qui se déposent.

2/ *o-(diamino)-2-2' diphényle disulfure.*

Les solutions d'o-aminothiophénate de sodium sont refroidies dans un bain glace-sel jusqu'à - 5°, puis oxydées par de l'eau oxygénée à 30 volumes environ. Il est préférable de fractionner l'opération en deux ou trois parties. L'eau oxygénée doit être introduite assez lentement de manière à éviter une élévation trop brutale de la température qui doit être maintenue entre 0° et - 5°.

Le disulfure précipite alors en une masse jaune, qui est ensuite lavée abondamment puis filtrée. Séché, il peut être conservé très facilement.

3/ *méthyl-2 benzothiazole.*

300 g environ du disulfure précédent sont mis en suspension dans 300 ml d'acide acétique et 300 ml d'anhydride acétique, dans un ballon de 3 litres, muni d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant ascendant. Le mélange est porté à ébullition, puis on introduit par petites fractions 150 g de zinc en poudre. La réaction est très vive et suffit à maintenir l'ébullition. Lorsque tout le zinc est ajouté, l'ébullition est maintenue pendant trois heures. Après refroidissement, la masse obtenue est neutralisée par la soude à 35 % et le méthyl-2 benzothiazole est entraîné à la vapeur.

La base se sépare des eaux d'entraînement, qui sont ensuite extraites au chloroforme. Après élimination du solvant, le méthyl-2 benzothiazole est distillé sous vide.

Eb_2 = 95-100° Rdt = 65 % par rapport à l'o-chloronitrobenzène

Benzothiazole.

METZGER (61) prépare le sel de zinc de l'o-amino-thiophénol puis cyclise ce dérivé en présence d'acide formique. Nous avons utilisé pour cette préparation le disulfure préparé précédemment, la cyclisation étant faite par l'acide formique et la poudre de zinc.

L'opération est la même que pour le méthyl-2 benzothiazole. Pour 300 g de disulfure, on utilise 500 ml d'acide formique et 150 g de zinc. Après neutralisation et entraînement à la vapeur, le produit est distillé sous vide.

Eb_2 = 90-95° Rdt = 60 % par rapport à l'o-chloronitrobenzène

Triméthylindolénine.

La méthode utilisée est la méthode de PLANCHER (62) à partir de la méthyl isopropyl cétone. La préparation se fait en deux temps :

1/ *Phénylhydrazone.*

On mélange mole à mole la cétone avec de la phénylhydrazine. La réaction produit une certaine quantité d'eau qui est décantée. La phénylhydrazone est séchée sur K_2CO_3, puis distillée sous vide.

Eb_2 = 120°

2/ *Triméthylindolénine.*

La phénylhydrazone est cyclisée par le chlorure de zinc en présence d'alcool absolu.

Pour 20 g de phénylhydrazone, on mélange 45 ml d'alcool et 70 g de chlorure de zinc. L'hydrazone est ajoutée lentement dans le mélange à ébullition. La réaction est très exothermique et l'addition suffit à maintenir l'ébullition, qui est ensuite prolongée pendant 8 heures. Après refroidissement, la solution est neutralisée par 150 ml d'acide chlorhydrique à 2 % et il précipite le chlorozincate de la base, poudre blanche qui peut éventuellement être recristallisée dans l'alcool. Cette poudre est ensuite traitée par la soude en milieu aqueux et laisse une huile qui est extraite au chloroforme. La triméthylindolénine est distillée sous vide, après élimination du solvant. Le produit est incolore quand il vient d'être préparé, mais rosit très rapidement.

Eb_2 = 90°

PREPARATION DES SELS QUATERNAIRES -

La méthode utilisée est la même pour tous les sels des différentes bases.

Méthylsulfates.

Une mole de base est mélangée à 300 ml de trichloréthylène et la solution est portée au bain-marie. On ajoute par petites portions 1,1 mole de sulfate de méthyle neutre, fraîchement distillé. La réaction est exothermique et doit être terminée hors du bain-marie, lorsque le sel quaternaire commence à cristalliser. Le solide est ensuite essoré, lavé au trichloréthylène et à l'acétone. Le produit brut est généralement très propre mais peut être recristallisé dans l'alcool absolu.

Dans le cas de l'indolénine, le sel se présente souvent sous forme huileuse, qui finit par cristalliser par abandon au froid ou addition d'un peu d'éther.

Les sels obtenus ont les caractéristiques suivantes

méthylsulfate de diméthyl-2-3 benzothiazolium	F = 145°
" " méthyl-3 benzothiazolium	F = 125°
" " tétraméthyl-1-1-2-3 indoléninium	F = 152°

Perchlorates.

0,1 mole de sel quaternaire précédent est mise en solution dans le minimum d'eau (environ 20 ml). On ajoute alors lentement une solution concentrée de perchlorate de sodium (1,1 mole/mole de sel quaternaire). Le perchlorate de la base précipite facilement. Le produit est essoré puis soigneusement recristallisé dans l'alcool absolu. Tous les sels quaternaires obtenus se décomposent avec déflagration dans la flamme.

perchlorate de diméthyl-2-3 benzothiazolium	F = 125°
" " méthyl-3 benzothiazolium	F = 112°
" " tétraméthyl-1-1-2-3 indoléninium	F = 190°

PREPARATION D'o-AMINOTHIOPHENOL -

Disposant des solutions alcalines d'o-aminothiophénate de sodium, résultant de la réduction de l'o-chloronitrobenzène par le sulfure de sodium, nous avons neutralisé la solution alcaline par l'acide acétique jusque vers pH 6-6,5, sous courant d'azote de manière à éviter l'oxydation du mercaptan. Le thiophénol est ensuite extrait à l'éther, décanté rapidement puis distillé sous vide, après élimination du solvant, à la pompe à palettes, sous atmosphère d'azote.

$$Eb_8 = 104°$$

D'autres méthodes de préparation sont possibles, en particulier par fusion alcaline du mercapto-2 benzothiazole, selon la méthode de VAN DORMAEL (63).

PREPARATION DE L'o-(METHYLAMINO)THIOPHENOL -

Nous avons utilisé la méthode de KIPRIANOV et PAZENKO (64) à partir de la méthyl-3 benzothiazolone-2 dont la préparation sera exposée ci-après.

On prépare une solution de 33 g de potasse dans l'alcool qui est ajoutée à une solution de 32,5 g de benzothiazolone dans 100 ml d'alcool. Le mercaptan étant très facilement oxydable, on introduit dans un ballon à distiller, muni d'un réfrigérant descendant, le poids nécessaire de benzothiazolone, puis on purge l'appareil à l'azote. L'alcool puis la potasse alcoolique sont ensuite introduits sous courant d'azote. Le mélange est porté 20 minutes à ébullition puis concentré de moitié. La solution est ensuite diluée par 100 ml d'eau et neutralisée par de l'acide chlorhydrique concentré jusque vers pH 7. Le mercaptan apparaît alors sous forme d'une huile qu'on dissout dans le tétrachlorure de carbone. La solution est décantée rapidement et la phase organique est distillée sous vide, en atmosphère d'azote, après élimination du solvant.

Eb_8 = 120-125°

PREPARATION DE LA METHYL-3 BENZOTHIAZOLONE-2 -

Nous avons utilisé la méthode de KIPRIANOV et PAZENKO (64), à partir du mercapto-2 benzothiazole. La réaction se fait en plusieurs étapes.

1/ *méthylmercapto-2 benzothiazole.*

Le mercapto-2 benzothiazole est méthylé sur le soufre en 2, d'après la méthode de KIPRIANOV, reprise par METZGER, LARIVE et CHAMBONNET (65). Pour cela, 100 g de mercapto-2 benzothiazole sont dissous dans 300 ml de soude à 10 % et refroidis au bain glace-sel jusqu'à 0°. On ajoute alors 76 g de sulfate de méthyle neutre, sans laisser la température dépasser 10°. Le dérivé méthylé cristallise dans la solution ; il est essoré, lavé abondamment, puis séché à froid (F = 45°).

2/ *méthylsulfate de méthyl-3 méthylmercapto-2 benzothiazolium*

Par chauffage à sec du dérivé méthylé précédent avec la quantité équimoléculaire de sulfate de méthyle, le sel correspondant se fait facilement (66). La réaction est facilitée par addition de trichloréthylène sec. La cristallisation peut être amorcée, mais le dérivé cristallise généralement dès refroidissement. L'addition de solvant permet d'éviter la prise en masse.

3/ *méthyl-3 benzothiazolone-2.*

1 mole du sel précédent est dissoute dans le minimum d'eau et refroidie à 0°. On ajoute alors lentement, sous agitation, de la soude à 35 %, jusqu'à alcalinité persistante. Il se forme une huile qui est décantée et lavée à l'eau. La solution alcaline et les eaux de lavage sont extraites à l'éther et celui-ci est ajouté, après lavage, à l'huile recueillie. La solution est distillée, sous vide, sans chauffage pour éliminer le solvant. La thiazolone cristallise. La solution éthérée peut également être séchée, additionnée d'éther de pétrole et abandonnée au froid. On obtient également de la thiazolone cristallisée.

F = 76°

OXYDATION DES SELS DE METHYL-3 BENZOTHIAZOLIUM A DIVERS pH -

Oxydations en milieu acide ou neutre.

Les solutions de méthylsulfate de méthyl-3 benzothiazolium, à divers pH, ont été oxydées par l'eau oxygénée. La réaction est plus ou moins longue suivant le pH, et le rendement en disulfure est plus ou moins important suivant la durée de l'opération. La présence de thiazolone dans ce domaine de pH n'a pas été démontrée.

Oxydations en milieu basique.

En milieu de pH > 9, nous avons repris l'expérience décrite par MILLS, CLARK et AESCHLIMANN (19) et avons obtenu un rendement en thiazolone pouvant atteindre 10 % suivant le mode opératoire.

- le sel quaternaire est dissous dans la solution alcaline, puis l'oxydant est ajouté lentement. Le rendement en disulfure est quantitatif et il n'y a pas de trace de thiazolone.

- le sel quaternaire est dissous dans le minimum d'eau et est ajouté goutte à goutte dans le milieu alcalin oxydant. On observe la formation d'un louche blanc soluble dans l'éther. La solution éthérée est ensuite évaporée et entraînée à la vapeur. La thiazolone cristallise dans les eaux d'entraînement.

Le point de fusion ne marque aucun abaissement après mélange avec un peu de méthyl-3 benzothiazolone-2 préparée par la méthode exposée ci-dessus.

Il se forme également un peu de disulfure, en partie déformylé.

Dans ce cas, la formation de thiazolone met en évidence dans le milieu la présence d'un intermédiaire, dérivant du sel quaternaire et formé in situ.

LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

(1) HANTZSCH - Ber., (1899), *32*, 575.

(2) HANTZSCH et KALB - Ber., (1899), *32*, 3109.

(3) DECKER - J. Prakt. Chem., (1892), *25*, 443.

(4) KAUFMANN et ALBERTINI - Ber., (1909), *42*, 1999.

(5) EHRLICH et BENDA - Ber., (1913), *46*, 1931.

(6) DECKER et HOCK - Ber., (1904), *37*, 1564.

(7) DECKER - Ber., (1905), *38*, 2494.

(8) ROSENHAUER - J. Prakt. Chem., (1924), *107*, 239.

(9) ASTON - JACS - (1930), *52*, 5254.

(10) ASTON - JACS - (1931), *53*, 1448.

(11) ASTON et LASSELLE - JACS - (1934), *56*, 426.

(12) ELDERFIELD - "Heterocyclic Compounds", vol. 4, Chap. 1, "Chemistry of Quinoline", p. 231, (Wiley, New-York, 1957).

(13) BEKE - Chap. "Pseudo-Bases" dans "Advance in Heterocyclic Chemistry" de A. KATRITZKY, (Academic Press, New-York, 1962).

(14) HURTLEY et SMILES - JCS, (1927), 534.

(15) WIZINGER - Helv. Chim. Act., (1959), *42*, 1733.

(16) NIEMETOVSKI - Ber., (1887), *20*, 1886.

(17) FISCHER et ROMER - J. Prakt. Chem., (1906), *73*, 419.

(18) SMITH, RASMUSSEN et BALLARD - JACS - (1949), *71*, 1082.

(19) MILLS, CLARK et AESCHLIMANN - JCS, (1923), 2353.

(20) KÖNIG et MEIER - J. Prakt. Chem., (1925), 524.

(21) CLARK - JCS, (1928), 2313.

(22) ALEXANDER - "Principles of ionic organic reactions", p. 130, (Wiley, New-York, 1960).

(23) DOWNES et SYKES - Chem. and Ind., (1959), 161.

(24) MUMM, HINZ et DIEDERICHSEN - Chem. Ber., (1939), *72*, 2107.

(25) KIPRIANOV et BABITCHEV - J. Gen. Chem. USSR, (1950), *20*, 145.

(26) LARIVE et DENNILAULER - Symposium des matières colorantes, Bâle (1960) et Chimia, (1961), *15*, 115.

(27) METZGER, LARIVE, DENNILAULER et VINCENT - J. Chim. Phys. (1963), 944.

(28) DENES, FARCASAN et CIURDARU - Chem. Ber., (1963), *96*, 174.

(29) WAHL et LE BRIS - C.R., (1952), *234*, 631.

(30) WAHL et LE BRIS - Bull. Soc. Chim., (1954), 1277.

(31) WAHL et GAULT - C.R., (1955), *240*, 983.

(32) WAHL et GAULT - C.R., (1960), *251*, 1523.

(33) DENES, FARCASAN et CIURDARU - Chem. Ber., (1964), *97*, 1246.

(34) BABITCHEV - J. Gen. Chem. USSR, (1950), *20*, 145.

(35) WAHL, MARONI-BARNAUD et MARONI - Bull. Soc. Chim., (1961), 1747.

(36) ETEVENON - Thèse 3° Cycle, Paris 1962.

(37) METZGER, LARIVE, DENNILAULER, BARALLE et GAURAT - Bull. Soc. Chim., (1964), 2868.

(38) ALBERT, BROWN et CHEESEMANN - J.C.S., (1952), 4219.

(39) ALBERT - Chap. "Ionization Constants", p. 16, dans "Physical Methods of Heterocyclic Chemistry" par KATRITZKY (Academic Press, New-York, 1963).

(40) PORAÏ-KOSHITS et PASSET - Zh. Obshch. Khim., (1959), *29*, 1407.

(41) HANTZSCH - Ber. (1899), *32*, 3132.

(42) ZOLLINGER - "Diazo and Azo Chemistry", Chap. 3, (Interscience, New-York, 1961).

(43) ZOLLINGER et WITTWER - Helv. Chim. Act., (1954), *37*, 1954.

(44) PORAÏ-KOSHITS - Tetrahedron, (1960), *11*, 30.

(45) SCHWARZENBACH - Helv. Chim. Act., (1943), *26*, 420.

(46) WAHL et VORSANGER (J.J.) - Bull. Soc. Chim., (1965), 3359.

(47) VORSANGER (J.J.) - Bull. Soc. Chim., (1964), 863.

(48) ALBERT et SERJEANT - "Ionization Constants of Acids and Bases", Chap. "Potentiometric Titration" (Methuen & Co., London, 1962).

(49) JÖRGENSEN - "Théorie, Mesure et Applications du pH", p. 185, (Dunod, Paris, 1938).

(50) ENDER, MOISAR, SCHÄFER et TEUBER - Z. Elekt., (1959), *63*, 350.

(51) GILLAM et STERN - "Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry", p. 140, (Arnold, London, 1960).

(52) VAN SENDEN et KONING - Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, (1962), *81*, 49.

(53) MARONI et CALMON - Bull. Soc. Chim., (1964), 519.

(54) HERST et WEST - Travaux Kodak non publiés, cités dans (26).

(55) ELDERFIELD - "Heterocyclic Compounds", vol. 5, Chap. "Chemistry of Thiazole and Benzothiazole", p. 648, (Wiley, New-York, 1958).

(56) JUNGERS - "Cinétique Chimique Appliquée", p. 374, (Technip, Paris, 1958).

(57) METZGER, LARIVE, DENNILAULER, BARALLE et GAURAT - Bull. Soc. Chim., (1964), 2 857.

(58) WANZLICK et KLEINER - Ang. Chem., (1963), *75*, 1 204.

(59) LE BRIS - Thèses, Nancy, 1 956.

(60) WAHL et PIERROT - C.R., (1954), *239*, 1 949.

(61) METZGER - Thèses, Nancy, 1 948.

(62) PLANCHER - Ber., (1898), *31*, 1 496.

(63) NYS et VAN DORMAEL - Bull. Soc. Chim. Belge, (1951), *60*, 319.

(64) KIPRIANOV et PAZENKO - J. Gen. Chem. USSR, (1949), *19*, 1 523.

(65) METZGER, LARIVE et CHAMBONNET - Bull. Soc. Chim., (1963) 1 675.

(66) SEXTON - J.C.S., (1939), 470.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"SYNTHESE ELECTROCHIMIQUE EN CHIMIE ORGANIQUE".

Vu et approuvé :
Paris, le 26 Novembre 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Ouvrages scientifiques
TYPO-OFFSET
GAP (Hautes-Alpes)
Dépôt légal n° 371
1965

IMPRIMERIE LOUIS JEAN - GAP